

Numéro d'enregistrement

au C.N.R.S.

A.O. 11.704

T H E S E

PRESENTEE

**A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE NANCY**

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR INGENIEUR

par

Alain ENAULT

Ingénieur E.N.S.C.S.

**CHANGEMENTS DE PHASE BIDIMENSIONNELS DU MONOXYDE D'AZOTE
ADSORBE SUR LES HALOGENURES LAMELLAIRES**

POINTS TRIPLES BIDIMENSIONNELS

Soutenue le 24 septembre 1975, devant la Commission d'Examen

MM. X. DUVAL

Président

A. HEROLD

A. THOMY

Examineurs

Y. LARHER

Numéro d'enregistrement

au C.N.R.S.

A.O. 11.704

T H E S E

PRESENTEE

**A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE NANCY**

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR INGENIEUR

par

Alain ENAULT

Ingénieur E.N.S.C.S.

**CHANGEMENTS DE PHASE BIDIMENSIONNELS DU MONOXYDE D'AZOTE
ADSORBE SUR LES HALOGENURES LAMELLAIRES**

POINTS TRIPLES BIDIMENSIONNELS

Soutenue le 24 septembre 1975, devant la Commission d'Examen

MM. X. DUVAL

Président

A. HEROLD

A. THOMY

Examineurs

Y. LARHER



REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay à la Section des Recherches et de l'Interaction du Rayonnement avec la Matière. Que Monsieur SUTTON, qui m'y a accueilli et qui a toujours considéré ce travail avec intérêt, trouve ici l'expression de mes remerciements.

Je remercie sincèrement Monsieur LARHER qui m'a accueilli dans son laboratoire et qui a proposé et dirigé cette étude. Son aide m'a permis de la mener à bien et ses conseils ont largement contribué à ma formation. Je lui en suis reconnaissant.

Je remercie Monsieur DUVAL, Professeur à Nancy, qui m'a fait l'honneur d'accepter de diriger ce travail, ainsi que Monsieur THOMY qui m'a fait le plaisir d'accepter de faire partie du jury. Je leur sais gré de l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail ainsi qu'à Monsieur le Professeur HEROLD qui m'a honoré de sa présence dans le jury.

Je remercie enfin Monsieur MILLOT de sa collaboration constructive.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

TABLE DES MATIERES

N° Page

I - INTRODUCTION

II - METHODES THERMODYNAMIQUES D'ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

II.1 - Règle des phases	8
II.2 - Energie et entropie de la couche adsorbée	10
II.3 - Points triples bidimensionnels	12

III - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III.1 - Mesure des pressions et des quantités adsorbées	16
III.2 - Régulation et mesure des températures	26
III.3 - Purification du monoxyde d'azote	27
III.4 - Préparation d'adsorbants à surface uniforme	29

IV - TENSIONS DE VAPEUR DU MONOXYDE D'AZOTE

IV.1 - Généralités	38
IV.2 - Dimérisation du monoxyde d'azote	39
IV.3 - Mode opératoire	45
IV.4 - Résultats expérimentaux	46
IV.5 - Structure cristalline du monoxyde d'azote	55

V - RESULTATS EXPERIMENTAUX

V.1 - Généralités	65
V.2 - Courbes expérimentales et tableaux	70

VI - INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

VI.1 - Introduction	136
VI.2 - Densités des couches adsorbées	136
VI.3 - Températures critiques de condensation bidimensionnelle	143
VI.4 - Application des équations de CLAUSIUS-CLAPEYRON au point triple bidimensionnel	148
VI.5 - Entropies des phases α et β	152
VI.6 - Energies internes des phases α et β	159
VI.7 - Energies libres des phases α et β	163
VI.8 - Points triples bidimensionnels	177

VII - CONCLUSION

PRINCIPALES NOTATIONS

- Grandeurs extensives

S	entropie
U	énergie interne
V	volume
A	aire
N	nombre de moles

- Grandeurs intensives

T	température
p	pression volumique
$\varnothing$	pression superficielle
μ	potentiel chimique

- Densités des grandeurs extensives

$s = S / N$	entropie molaire
$u = U / N$	énergie molaire interne
$h = H / N$	enthalpie molaire
$v = V / N$	volume molaire
$\Gamma = N / A$	concentration superficielle

- Indices supérieurs

(g)	phases gazeuses
(α)	phase dense 2 D : α
(β)	phase dense 2 D : β
(∞)	plan de densité maximum de l'adsorbat solide

- Coefficients thermostatiques

C_p	chaleur spécifique molaire à pression constante
χ	coefficient de compressibilité isotherme

- Notations diverses

σ	entropie molaire d'un gaz parfait sous la pression unité (s ^(g)) = $\sigma - R \log p$
d	distance entre deux molécules d'adsorbat dans le plan de densité maximum d'adsorbat solide
a	distance entre deux ions halogènes dans la face de clivage
i	incompatibilité dimensionnelle des réseaux de l'adsorbat et de l'adsorbant ($i = \frac{a-d}{d}$)
$u_{\parallel}$ et $s_{\parallel}$	énergie et entropie d'interaction latérale
$u_{\perp}$ et $s_{\perp}$	énergie et entropie d'interaction perpendiculaire

CHAPITRE I

INTRODUCTION

Les résultats les plus intéressants en adsorption physique furent obtenus à partir du moment où l'on sût préparer des adsorbants uniformes, c'est-à-dire présentant une face de clivage prépondérante par rapport aux autres faces, et où l'on détermina systématiquement des réseaux d'isothermes d'adsorption au lieu d'une seule isotherme.

THOMY / 1 / sur du graphite exfolié et LARHER / 2 / sur des halogénures lamellaires sublimés étudièrent ainsi l'adsorption de molécules simples : krypton et xénon. Puis NARDON / 3 / étudia l'adsorption sur les halogénures lamellaires sublimés d'une molécule déjà plus complexe mais possédant un degré de symétrie élevé : le méthane.

Pour tous ces systèmes adsorbat-adsorbant on observe la formation de couches physisorbées successives qui se manifestent sur les isothermes par des "marches verticales" d'égales hauteurs. En étudiant l'adsorption d'une molécule encore plus complexe, NO, sur le graphite, MATECKI / 4 / obtint des isothermes ayant des marches de hauteurs inégales et dont l'interprétation ne paraissait pas simple à priori. Nous avons entrepris une étude détaillée de l'adsorption de NO sur les halogénures lamellaires avec l'espoir qu'elle nous apporterait de nouveaux éléments permettant une meilleure compréhension des phénomènes.

Nos résultats expérimentaux sont constitués par des réseaux d'isothermes d'adsorption. Ils montrent que sur les halogénures lamellaires il ne se forme qu'une seule couche adsorbée, constituée essentiellement de molécules de dimère. Selon les conditions de température et de pression, cette couche peut prendre deux formes cristallines différentes. En général on peut observer un point triple bidimensionnel où coexistent les deux structures polymorphes et la phase diluée à partir de laquelle elles se forment. Ainsi notre étude se trouve être essentiellement une étude du polymorphisme et des points triples bidimensionnels.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- / 1 / A. THOMY
Thèse, Nancy (1968).

- / 2 / Y. LARHER
Thèse, Orsay (1970).
Rapport C.E.A. R-4089, Décembre 1970.

- / 3 / Y. NARDON
Thèse, Nancy (1972).
Note C.E.A. N-1574, Février 1973.

- / 4 / M. MATECKI
Thèse 3ème Cycle, Nancy (1970).

CHAPITRE II

METHODES THERMODYNAMIQUES D'ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans ce chapitre nous rappellerons les méthodes thermodynamiques d'analyse des résultats expérimentaux précédemment établies par LARHER / 1 , 2 /. Notre exposé s'inspirera de celui, précis et simple, qui se trouve dans la thèse de MAURICE / 3 /. Après avoir brièvement rappelé la notion de phase superficielle adsorbée, nous étudierons la règle des phases et nous démontrerons les relations permettant d'accéder à l'entropie et à l'énergie de ces phases.

Nous définirons également les points triples bidimensionnels (en abrégé : 2D) auxquels notre étude expérimentale nous fera porter un intérêt tout particulier.

II.1 - Règle des phases

Par analogie avec l'équation fondamentale d'une phase volumique homogène on peut définir une équation fondamentale pour une phase homogène superficielle :

$$U = U (S , N , A) \quad (1)$$

Dans cette équation, A , aire de la surface adsorbante, remplace le volume V . Elle apporte toute l'information thermostatique sur la phase considérée ;

c'est une fonction homogène du premier ordre des grandeurs qu'elle contient. Pour une phase superficielle adsorbée les paramètres intensifs, définis par les dérivées partielles, sont :

$$\begin{aligned}
 - \text{Température} & \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{N,A} \\
 - \text{Potentiel chimique} & \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,A} \\
 - \text{Pression superficielle} & \quad \emptyset = - \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S,N}
 \end{aligned} \tag{2}$$

L'application à (1) du théorème d'EULER sur les fonctions homogènes nous permet d'écrire :

$$U = TS - \emptyset A + \mu N \tag{3}$$

équation dont la différentielle comparée à celle obtenue à partir de l'équation (1), nous amène à écrire l'équation de GIBBS-DUHEM :

$$s \, dT - \frac{1}{\Gamma} \, d\emptyset + d\mu = 0 \tag{4}$$

où $\Gamma = N/A$ représente la concentration superficielle de la phase adsorbée et s son entropie molaire (les minuscules h , u , s ... représentant toujours, dans notre écriture, les densités molaires des grandeurs extensives).

Chaque phase ayant ses propres densités, a une équation de GIBBS-DUHEM distincte. Pour un système en équilibre constitué par ψ phases adsorbées sur une surface homogène et une phase gazeuse à la température T et à la pression p , nous aurons donc $\psi + 1$ relations de GIBBS-DUHEM. Le nombre des paramètres intensifs étant de quatre - T , p , μ et $\emptyset$ - le nombre de paramètres intensifs indépendants, soit la variance d'un tel système, est :

$$v = 4 - \psi - 1 = 3 - \psi \tag{5}$$

Dans le cas où il n'y a qu'une seule phase adsorbée, $v = 2$; p et T sont alors deux variables indépendantes. Si la pression reste constante à une température donnée, p et T ne sont plus des variables indépendantes, $v = 1$ soit $\varphi = 2$: deux phases adsorbées distinctes coexistent sur la surface de l'adsorbant. L'existence, sur une isotherme, d'une partie verticale, appelée marche, manifeste donc la présence sur la surface de l'adsorbant de deux phases en équilibre.

11.2 - Energie et entropie de la couche adsorbée

Lors de la condensation 2D, trois phases distinctes de l'adsorbat se trouvent en présence et nous avons les trois équations de GIBBS-DUHEM correspondantes :

$$\begin{aligned} d\mu &= -s^{(g)} dT + RT d \ln p \\ d\mu &= -s' dT + 1/\Gamma' d\theta \\ d\mu &= -s'' dT + 1/\Gamma'' d\theta \end{aligned} \quad (6)$$

La première équation est relative à l'adsorbat gazeux supposé parfait et les deux suivantes aux deux phases adsorbées en équilibre sur la surface de l'adsorbant. Par élimination de $d\mu$ et $d\theta$ entre ces trois équations, on obtient :

$$\frac{d \log p}{dT} = \frac{\Gamma'' (s^{(g)} - s'') - \Gamma' (s^{(g)} - s')}{RT (\Gamma'' - \Gamma')} \quad (7)$$

Etant à l'équilibre, les potentiels chimiques des trois phases sont égaux :

$$h^{(g)} - T s^{(g)} = h' - T s' = h'' - T s'' \quad (8)$$

ce qui nous permet d'écrire :

$$\frac{d \log p}{dT} = \frac{\Gamma'' (h^{(g)} - h'') - \Gamma' (h^{(g)} - h')}{RT^2 (\Gamma'' - \Gamma')} \quad (9)$$

Pour chacune des deux phases superficielles adsorbées nous avons :

$$h = u + \phi / \Gamma \quad (10)$$

(9) peut donc encore s'écrire :

$$\frac{R d \log p}{d (1/T)} = - (h^{(g)} - \frac{\Gamma'' u'' - \Gamma' u'}{\Gamma'' - \Gamma'}) \quad (11)$$

Cette équation (11) donne la tangente à la courbe :

$$\log p = f (1 / T) \quad (12)$$

Dans un intervalle de température d'une dizaine de degrés, les points expérimentaux s'alignent en général et on peut confondre la courbe avec sa tangente. Pour avoir l'ordonnée à l'origine de cette droite, il suffit de considérer à nouveau les potentiels chimiques des trois phases en présence :

$$\mu = h' - T s'$$

$$\mu = h'' - T s'' \quad (13)$$

$$\mu = h^{(g)} - T s^{(g)} = h^{(g)} - T \zeta(T) + RT \log p$$

$\zeta(T)$ étant l'entropie du gaz parfait sous la pression unité. De ces trois relations on déduit :

$$R \log p = - \frac{1}{T} (h^{(g)} - \frac{\Gamma'' u'' - \Gamma' u'}{\Gamma'' - \Gamma'}) + (\zeta - \frac{\Gamma'' s'' - \Gamma' s'}{\Gamma'' - \Gamma'}) \quad (14)$$

équation dont nous pouvons simplifier l'écriture

$$R \log p = - \frac{(h^{(g)} - \tilde{u}'')}{T} + (\zeta - \tilde{s}'') \quad (15)$$

en posant :

$$\begin{aligned}\tilde{u}'' &= \frac{\Gamma'' u'' - \Gamma' u'}{\Gamma'' - \Gamma'} \\ \tilde{s}'' &= \frac{\Gamma'' s'' - \Gamma' s'}{\Gamma'' - \Gamma'}\end{aligned}\quad (16)$$

Si la transition concerne le passage d'une phase diluée (Γ' , u' , s') à une phase dense (Γ'' , u'' , s''), Γ'' / Γ' tend vers zéro lorsque la température est abaissée et il est alors possible d'écrire les relations approchées :

$$\begin{aligned}\tilde{u}'' &\approx u'' \\ \tilde{s}'' &\approx s''\end{aligned}\quad (17)$$

Toutes nos isothermes d'adsorption sont mesurées à des températures relativement éloignées de la température critique. $\tilde{u}''$ et $\tilde{s}''$ fournissent donc des valeurs approchées de l'énergie et de l'entropie de la couche dense lorsque la transition est une condensation 2D. De toute façon les études d'adsorption des gaz rares ont montré que même lorsqu'on travaille au voisinage de la température critique $\tilde{u}''$ et $\tilde{s}''$ donnent de bonnes approximations de l'énergie et de l'entropie de la couche dense, plus précisément de cette couche dense dans un état hypothétique où ses lacunes auraient été comblées / 2 , 4 , 5 /.

II.3 - Points triples 2D

La figure II.1 est une représentation schématique des réseaux d'isothermes que nous avons observés expérimentalement ; précisons-en les caractéristiques.

La forme des isothermes est différente selon que nous sommes à une température T_1 inférieure à une température T_f , ou à une température T_2 supérieure à cette dernière. La partie OA représente l'adsorption de la phase 2D diluée g , ceci à toutes les températures. Considérons l'isotherme obtenue à la température la plus élevée ; la première partie verticale AB traduit la coexistence de deux phases

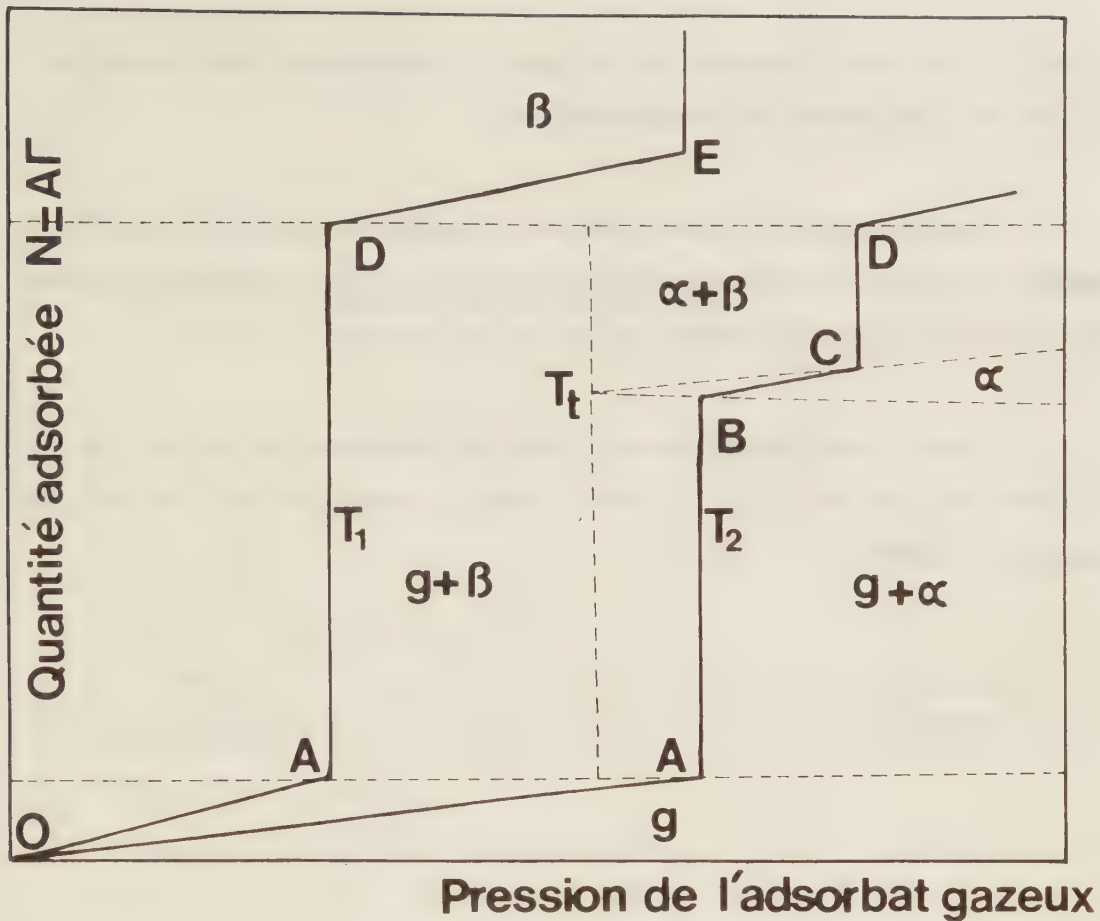


Figure II.1 - Aspect général des réseaux d'isothermes de NO sur les halogénures lamellaires. Les traits pointillés représentent les limites des domaines de coexistence des phases 2D.

adsorbées : nous assistons à une condensation 2D, une phase dense α se formant à partir de la phase diluée g . Cette phase dense subit une compression de B à C. De C à D nous observons un deuxième changement de phase, soit le passage de la première phase dense α à une deuxième phase 2D encore plus dense β . A la température T_1 nous passons directement de la phase diluée g à la phase la plus dense β .

A la température T_t , les pressions des trois transitions de phase sont égales et donc les trois phases 2D coexistent : T_t est la température d'un point

triple 2D. Les pointillés tracés sur la figure II.1 représentent les limites des domaines de coexistence des phases adsorbées.

Les deux transitions phase diluée - phase dense vont nous permettre d'estimer l'énergie et l'entropie des phases 2D α et β à l'aide des équations (11) et (14) et des approximations définies par les relations (17).

Pour la transition $\alpha \longrightarrow \beta$ aucune approximation ne peut être faite. Nous écrivons alors l'équation (11) sous la forme suivante dont nous verrons ultérieurement l'utilité :

$$R \left(\frac{d \ln P_{(\alpha)}^{(\beta)}}{d(1/T)} \right) = -h^{(g)} + \frac{\Gamma^{(\beta)}}{\Gamma^{(\beta)} - \Gamma^{(\alpha)}} u^{(\beta)} - \frac{\Gamma^{(\alpha)}}{\Gamma^{(\beta)} - \Gamma^{(\alpha)}} u^{(\alpha)} \quad (18)$$

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- / 1 / Y. LARHER
J. Chim. Phys., 62, 604 (1965).
- / 2 / Y. LARHER
Thèse, Orsay (1970).
Rapport C.E.A. R-4089, Décembre 1970.
- / 3 / P. MAURICE
Thèse, CNAM (1973).
Note C.E.A. N-1680, Novembre 1973.
- / 4 / Y. LARHER
J. Chem. Soc. Faraday. Trans. J., 70, 320 (1974).
- / 5 / Y. LARHER
J. Coll. Interface Sci., 37, 836 (1971).

CHAPITRE III

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III.1 - Mesure des pressions et des quantités adsorbées

L'appareil d'adsorption que nous utilisons (figure III.1) est une jauge de Mc LEOD modifiée par LARHER, dont la description a déjà été donnée en détail / 1 , 2 /. Cette jauge nous permet une détermination volumétrique de la quantité adsorbée en fonction de la pression, le domaine couvert allant, approximativement, de 10^{-3} à 3 torrs ($1 \text{ torr} = 133,3 \text{ N.m}^{-2}$).

La quantité adsorbée ($p V$) et la pression (p) du gaz sont données par les équations suivantes :

$$p V = s h'_{\circ} h''_{\circ} - p (SH - A + B) \quad (1)$$

$$p = \frac{s h' h''}{SH-A} \quad (2)$$

Les hauteurs H , h' et h'' (figure III.1) sont mesurées au 1/20ème de millimètre à l'aide d'un cathétomètre ; s et S sont les sections des différents tubes calibrés ; A est une constante de l'appareil qui est déterminée expérimentalement . Pour cela on introduit une quantité de gaz $s h'_{\circ} h''_{\circ}$ dans la jauge ; ce gaz est

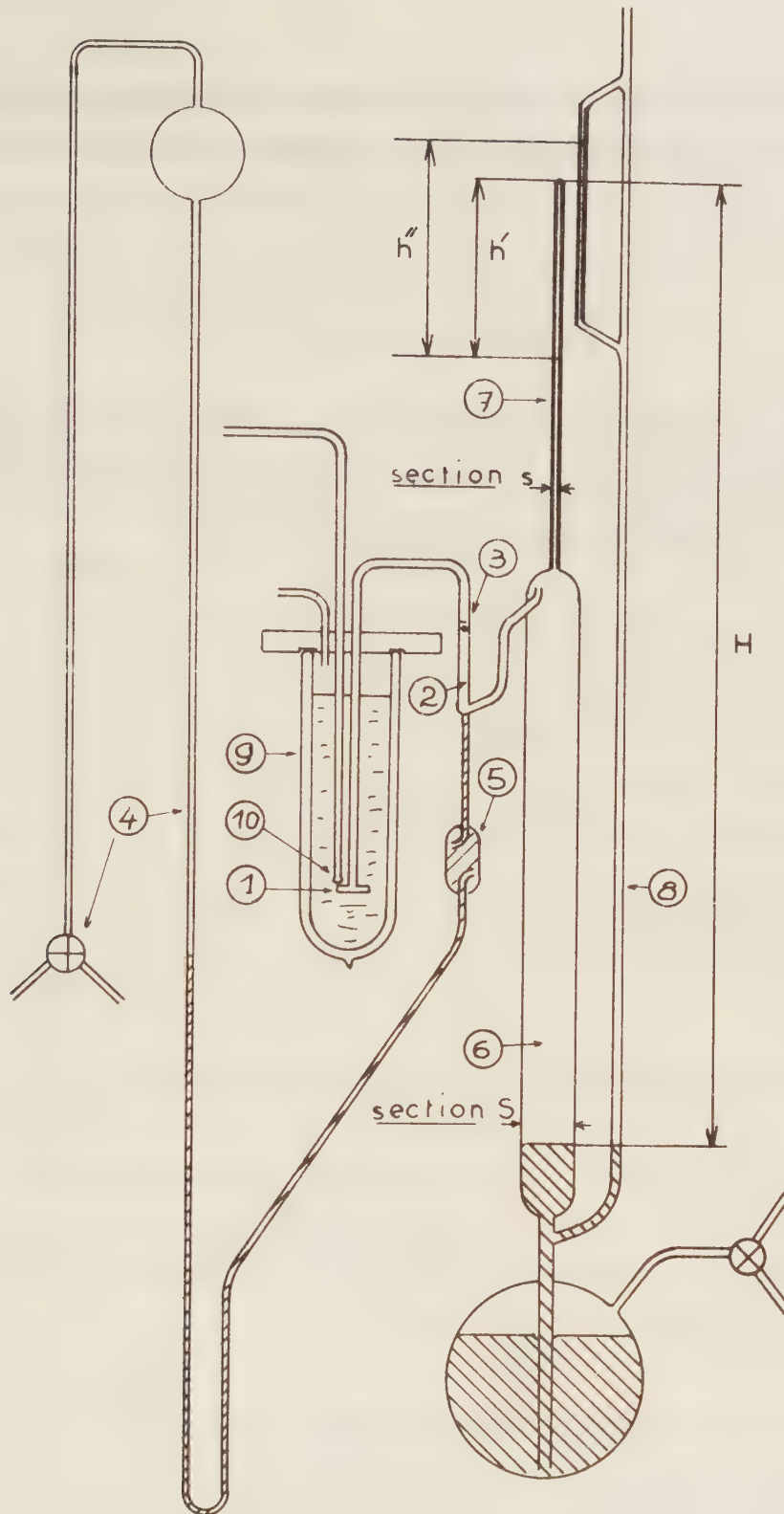


Figure III.1 - Appareil d'adsorption à jauge de McLeod modifié. 1. Ampoule d'adsorption. 2. Vanne à mercure. 3. Soupape à bille de verre. 4. Dispositif d'ouverture et de fermeture de la vanne. 5. Piège à bulles d'air. 6. Tube calibré $\varnothing 34,5$ mm. 7. Capillaire calibré $\varnothing 2$ mm. 8. Tube reliant l'appareil à la ligne à vide et aux réservoirs de gaz. 9. Cryostat. 10. Tube thermométrique.

ensuite détendu dans le volume $B + SH - A$, où B est un volume auxiliaire mis à la place de l'ampoule d'adsorption. Puis nous mesurons la quantité $sh'h''$ contenu dans le volume $SH - A$:

$$p = \frac{s h'_{o} h''_{o}}{B + SH - A} = \frac{sh'h''}{SH - A} \quad (3)$$

Pour une même quantité de gaz initialement introduite, nous pouvons faire plusieurs mesures en faisant varier H et ainsi déterminer A et B par la méthode des moindres carrés, l'équation précédente (3) pouvant s'écrire :

$$y = Ax + B \quad (4)$$

TABLEAU III.1

Détermination de A

Nombre de points expérimentaux	$A \text{ cm}^3$	Ecart-type $\sigma(A)$
7	$333,3_5$	0,4
7	$333,1$	0,4

Deux séries de mesures indépendantes effectuées avec de l'hélium conduisent aux valeurs de A données dans le Tableau III.1.

La valeur finalement adoptée pour A est : $333,2 \text{ cm}^3$.

La valeur de B , qui ne présente pas d'intérêt, n'a pas été notée ; ce volume doit être choisi voisin de la valeur moyenne de $(SH - A)$ afin de minimiser l'erreur sur x et y .

Dans les expériences d'adsorption B devient un volume fictif : une partie étant à la température ambiante et une autre à la température T du cryostat ; il est mesuré avec de l'hélium qui ne s'absorbe pas. B varie donc avec T, mais ces variations restant faibles par rapport à (SH - A), nous ne l'avons mesuré qu'à une seule température qui est la température moyenne de nos expériences.

Afin de pouvoir mesurer avec le maximum de précision la quantité de gaz adsorbé, on s'arrange pour préparer un échantillon qui adsorbe une quantité de gaz voisine de la moitié de la quantité maximale que l'on peut introduire dans la jauge de Mc LEOD modifiée. La température ambiante a toujours été maintenue à $(23 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$. La précision sur la mesure de la pression est d'autant meilleure que celle-ci est élevée : cette précision est toujours supérieure à un pour cent. Mais la pression expérimentale mesurée avec la jauge de Mc LEOD modifiée n'est pas celle régnant dans l'ampoule d'adsorption par suite de deux effets opposés : effusion thermique et entraînement par la vapeur de mercure. Deux corrections systématiques sont donc nécessaires.

1 - Effusion thermique

Nous avons utilisé la formule empirique due à TAKAISHI et SENSUI / 3 / :

$$p'' = p' \left(1 + \frac{\sqrt{T''/T'} - 1}{AX^2 + BX + C\sqrt{X} + 1} \right) \quad (5)$$

$$X = \frac{2 p' d}{T' + T''}$$

où p' est la pression lue à la jauge de Mc LEOD, T' la température ambiante, p'' la pression théorique régnant dans l'ampoule d'adsorption s'il n'y avait pas d'entraînement par la vapeur de mercure, T'' la température du bain cryostatique et d le diamètre du tube plongeant dans le cryostat. Ce diamètre est exprimé en millimètres et les pressions en torrs.

Les constantes A , B et C de l'équation (5) caractéristiques du gaz et indépendantes de la température n'ont pas été déterminées expérimentalement pour le monoxyde d'azote. MATECKI / 5 / les a calculées à partir des relations suivantes proposées par TAKAISHI et SENSUI / 3 / :

$$\begin{aligned} A &= 1,4 \times 10^4 \cdot 10^{0,507 D} \\ B &= 5,6 \times 10^{0,607 D} \\ C &= 110 D^{-1} - 14 \end{aligned} \quad (6)$$

D est le diamètre de la molécule de NO pris égal à $3,69 \text{ \AA}$; il est calculé à partir de la viscosité du gaz / 4 /. MATECKI trouve :

$$\begin{aligned} A &= 10,4 \times 10^5 \text{ K}^2 \cdot \text{torr}^{-2} \cdot \text{mm}^{-2} \\ B &= 9,7 \times 10^2 \text{ K} \cdot \text{torr}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1} \\ C &= 15,8 \text{ K}^{1/2} \cdot \text{torr}^{-1/2} \cdot \text{mm}^{-1/2} \end{aligned} \quad (7)$$

Une vérification de la validité des équations (5) et (6) a été effectuée par MATECKI / 5 / qui utilise deux diamètres de canalisation différents pour tracer deux isothermes d'adsorption à 90 K. La correction d'effusion thermique apportée au moyen des équations (5) et (6) ne donne finalement qu'une seule et même isotherme.

2 - Entraînement par la vapeur de mercure

L'entraînement par la vapeur de mercure dépendant de la géométrie de notre appareil d'adsorption, nous avons dû mesurer cet effet. Pour cela nous disposons de notre jauge de Mc LEOD et d'un manomètre capacitif "type 90 pressure meter" M.K.S., appelé Baratron. Nous utilisons le montage de la figure III.2 : le manomètre permet de mesurer la pression régnant dans l'ampoule d'adsorption indépendamment de l'effusion thermique puisque, dans notre montage, cet effet est nul.

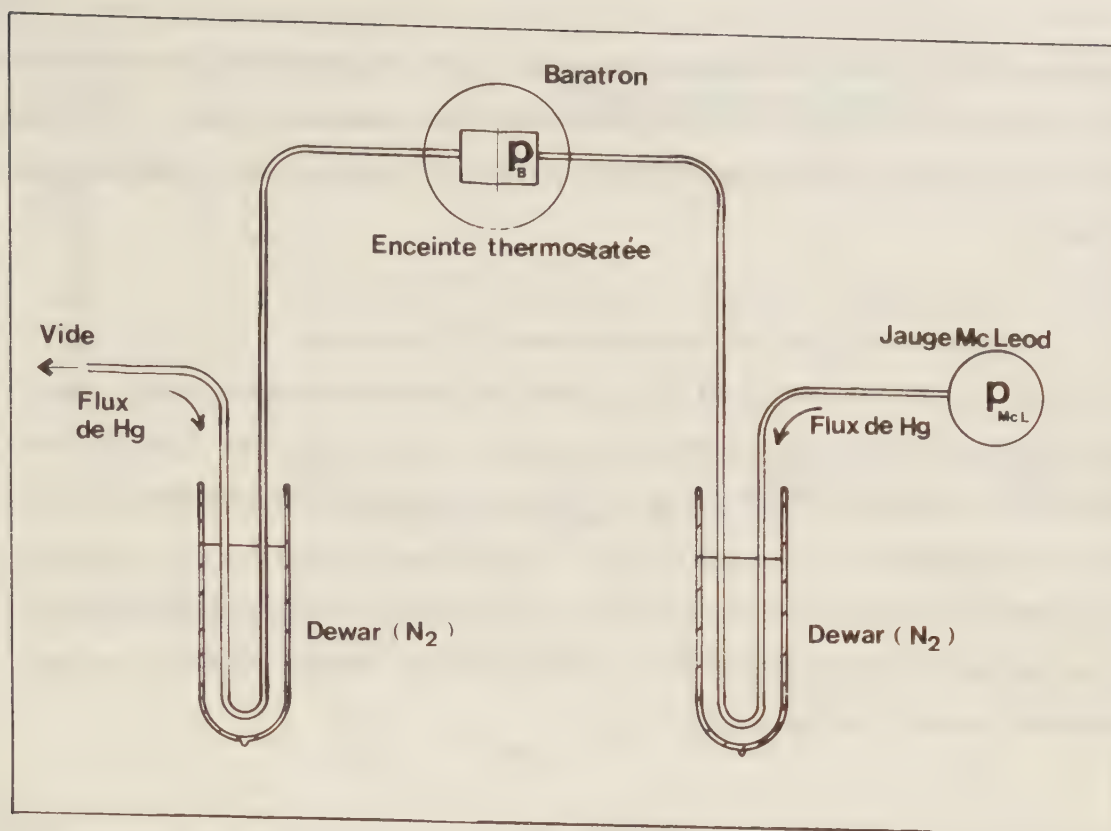


Figure III.2 - Montage utilisé pour la mesure de l'entraînement par la vapeur de mercure.

Le Baratron permet de mesurer les pressions avec une précision de un pour cent, jusqu'à 10^{-3} torr, à la condition de vérifier régulièrement son "zéro" (pressions égales des deux côtés de la membrane du manomètre). Cet appareil ne peut nous servir à mesurer la pression dans une étude d'adsorption, le zéro se déplaçant de près de 0,0001 torr en une heure.

La tension de vapeur du mercure à 23°C , température du laboratoire, est de $16,5 \times 10^{-4}$ torr d'après ERNSBERGER et PITMAN / 6 /. Cette température est maintenue constante à $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ et la variation correspondante de la tension de vapeur du mercure est de $1,4 \times 10^{-4}$ torr, soit 8 % : nous voyons tout l'intérêt de travailler à une température ambiante aussi constante que possible. Cette vapeur de mercure va

se condenser dans l'ampoule d'adsorption portée à une température toujours inférieure à 95 K. Le courant de mercure qui en résulte entraîne l'adsorbat gazeux : la pression dans la jauge de Mc LEOD est donc inférieure à celle régnant dans l'ampoule d'adsorption.

Nous avons effectué des mesures avec différents gaz : He , CH₄ , Xe , Kr et NO (figures III.3 et III.4). Ces courbes expérimentales ont toutes le même aspect sauf pour l'hélium et le méthane qui donnent des résultats très dispersés pour des pressions inférieures à 10⁻¹ mm de Hg, là où l'entraînement commence justement à devenir appréciable pour les autres gaz. La différence relative des deux pressions mesurées tend, aux basses pressions, vers une limite qui est d'autant plus faible que la masse moléculaire du gaz est faible, c'est-à-dire que la mobilité des molécules gazeuses est grande (Tableau III.2) .

TABLEAU III.2

Maximum d'entraînement par la vapeur de mercure pour différents gaz.

Gaz	$\frac{\Delta p}{p}$ lorsque $p \rightarrow 0$
Xe	6,8 %
Kr	6,2 %
NO	4,8 %
He et CH ₄	1,6 %

Lorsque la pression du gaz s'élève, l'effet résultant de l'entraînement par la vapeur de mercure doit s'estomper et on doit avoir $\frac{\Delta p}{p} \rightarrow 0$ (RAMBEAU / 7 /).

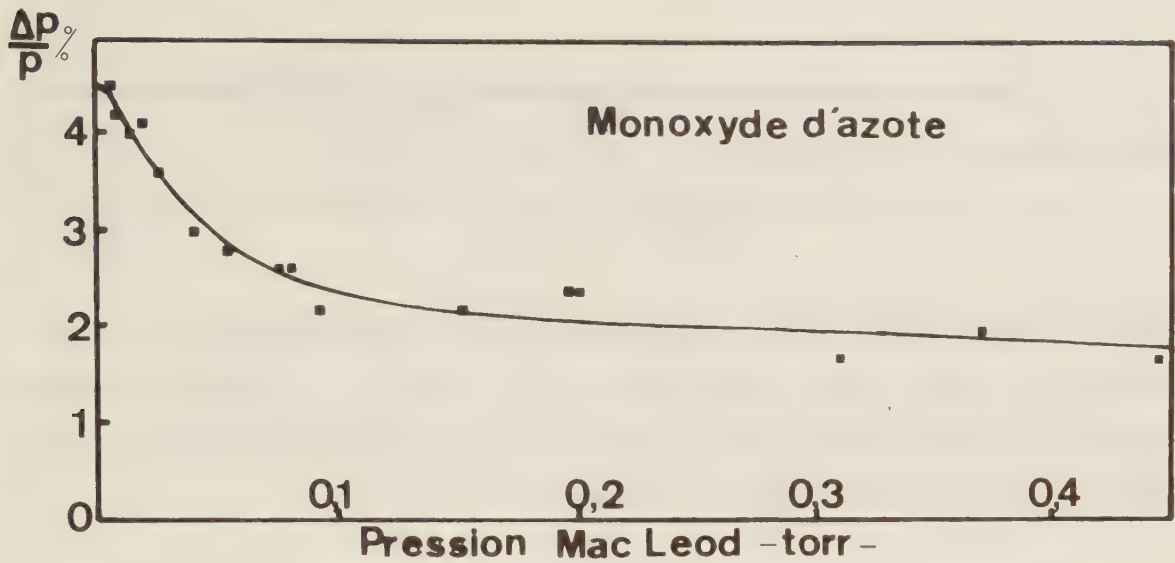


Figure III.3 - Courbe donnant la différence relative de pression entre la jauge de Mc LEOD et le Baratron pour le monoxyde d'azote, soit :

$$\frac{\Delta p}{p_{McL}} = f(p_{McL}) \quad \text{avec } \Delta p = p_B - p_{McL}$$

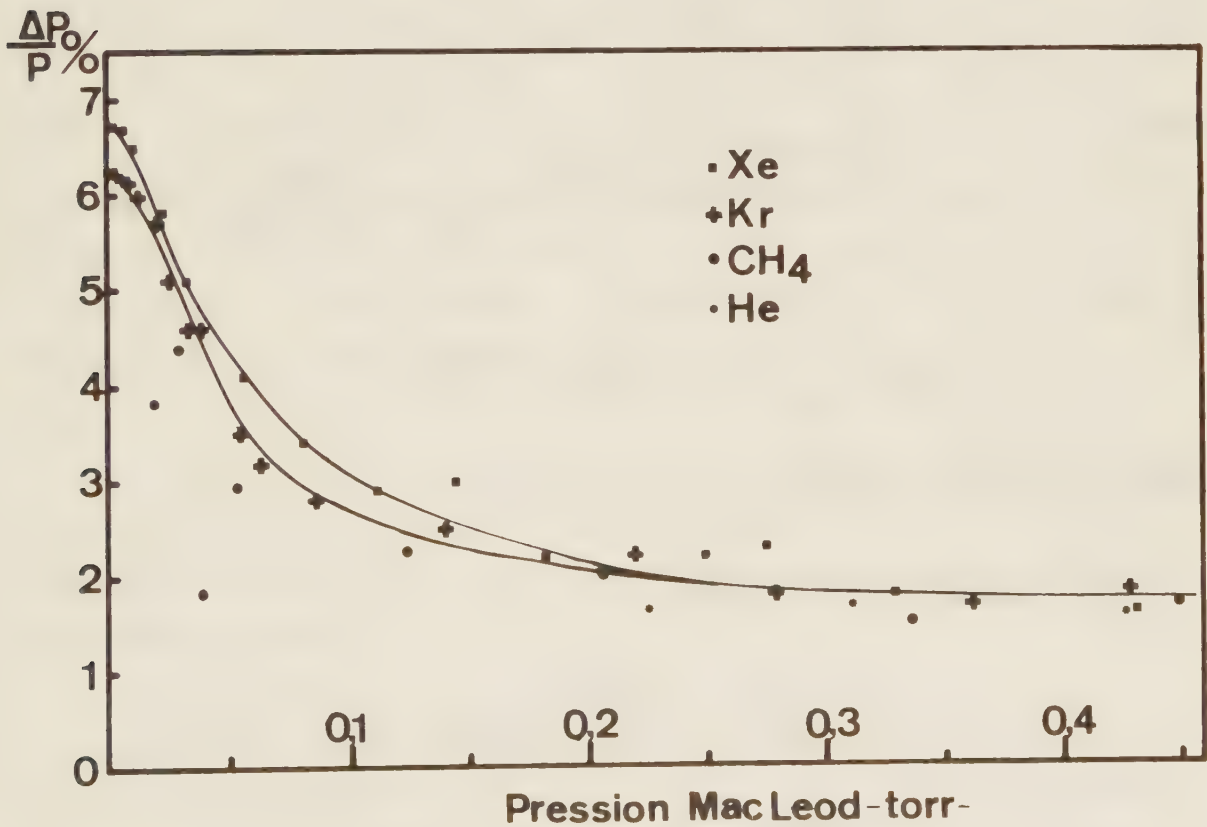


Figure III.4 - Courbe donnant la différence relative de pression entre la jauge de Mc LEOD et le Baratron pour le xénon, le krypton, le méthane et l'hélium.

L'examen de nos courbes expérimentales (figures III.3 et III.4) montre que, quel que soit le gaz étudié,

$$\frac{\Delta p}{p} \longrightarrow 1,6 \% \quad (8)$$

lorsque la pression s'élève. Nous faisons donc une erreur systématique de 1,6 % en mesurant les pressions avec la jauge de Mc LEOD. LARHER / 1 / avait déjà observé une erreur d'étalonnage de la jauge comparable lors de mesures simultanées de pressions avec un manomètre à huile et une jauge de Mc LEOD.

TAKAISHI et SENSUI / 8 / ont étudié la validité d'une équation décrivant le phénomène d'entraînement par la vapeur de mercure ; cette équation (9) est basée sur la théorie cinétique des gaz.

$$\ln \frac{p'}{p''} = \frac{B}{p_{\text{Hg}}} (p_{\text{Hg}} + p'' - p') \quad (9)$$

avec

$$B = \frac{3 \alpha \pi^2 \sigma^2 r p_{\text{Hg}}}{4 kT} \sqrt{\frac{m_{\text{gaz}}}{m_{\text{gaz}} + m_{\text{Hg}}}} \quad (10)$$

où

$$\log_{10} p_{\text{Hg}} (\text{torr}) = 8,0372 - \frac{3\,204}{T} \quad (11)$$

d'après ERNSBERGER et PITMAN / 6 /.

Pour notre dispositif expérimental :

$$p'' = p_{\text{Mc Leod}} - \frac{1,6}{100} p_{\text{Mc Leod}} \quad (12)$$

$$p' = p_{\text{Baratron}}$$

α est un coefficient qui a été déterminé comme étant égal à l'unité après une comparaison de différents résultats expérimentaux par TAKAISHI et SENSUI / 9 / ,

r est le rayon du tube plongeant dans le cryostat exprimé en mm, T la température ambiante et δ le diamètre de collision de diffusion mutuelle calculé approximativement à partir de l'équation (13) due à CHAPMAN et COWLING / 10 /.

$$\delta = \frac{0,9}{2} (\delta_{vis.} (gaz) + \delta_{vis.} (Hg)) \quad (13)$$

Nous pouvons comparer les valeurs théoriques de B , calculées d'après la relation (10) et sa valeur déduite de nos résultats expérimentaux (Tableau III.3).

TABLEAU III.3

Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales du coefficient B

Gaz	$\bar{B}_{\text{expérimental}}$	$B_{\text{théorique}}$	$\frac{\bar{B}}{B}$
Kr	0,05 $\pm$ 0,01	0,060 $\pm$ 0,004	0,85 $\pm$ 0,25
Xe	0,05 $\pm$ 0,01	0,092 $\pm$ 0,004	0,66 $\pm$ 0,15
NO	0,03 $\pm$ 0,01	0,041 $\pm$ 0,004	0,73 $\pm$ 0,30

La valeur expérimentale de B est nettement différente de la valeur théorique. Cela est peut être dû au fait que le rayon du tube conduisant à l'ampoule d'adsorption n'est pas constant, une soupape à bille de verre formant un étranglement sur quelques centimètres.

Les deux phénomènes, effusion thermique et entraînement par la vapeur de mercure, se superposent. La première correction est toujours nettement supérieure à la deuxième, et ceci quelle que soit la pression. Nous avons d'abord effectué simultanément, la correction due à l'erreur systématique et à l'entraînement par la vapeur de mercure et ensuite nous avons corrigé cette nouvelle pression pour l'effusion thermique.

III.2 - Régulation et mesure des températures

Nos résultats expérimentaux étant constitués d'isothermes, il nous est nécessaire d'avoir un cryostat qui assure une température suffisamment constante. Pour cela nous disposons du monostat cartésien déjà décrit par LARHER / 1 /. L'ampoule d'adsorption est immergée dans un bain d'oxygène ou d'azote qui est maintenu à une température constante par évaporation à pression constante (figure III.5). Le domaine de température où nous avons ainsi pu travailler va de 65 K à 95 K environ.

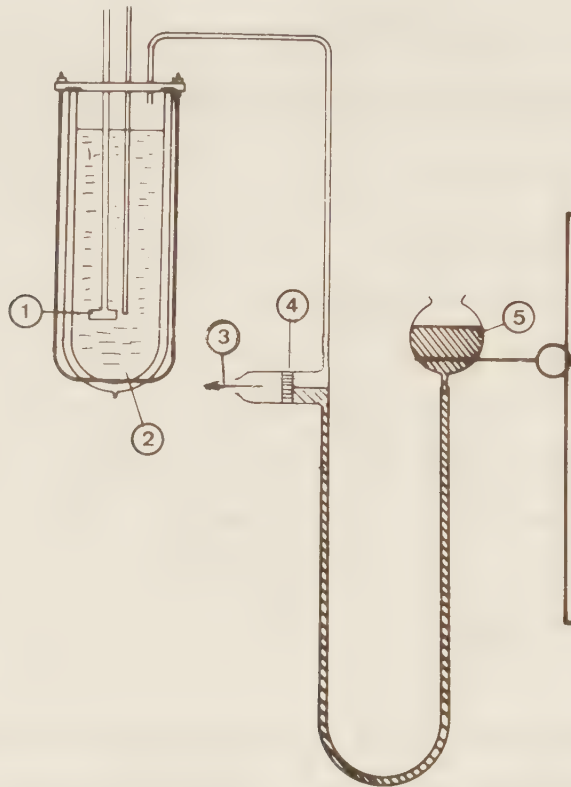


Figure III.5 - Cryostat - L'ampoule (1) contenant l'échantillon plonge dans le bain cryostatique (2) au-dessus duquel la pression est maintenue constante par pompage (3) à travers un verre fritté (4) partiellement obstrué par du mercure. En modifiant la hauteur du réservoir de mercure (5) on fait varier la pression d'évaporation du liquide cryostatique.

La température est mesurée avec un thermomètre à pression de vapeur soit d'azote, soit d'oxygène. La détermination de cette pression se faisant à ± 1 torr, la température est connue à 0,01 K près. Les tensions de vapeurs utilisées sont celles de MOUSSA et al. / 11 / pour l'azote et celles de MUIJLWIJK et al. / 12 / pour l'oxygène.

Des études effectuées par MAURICE / 13 / ont montré que la température est uniforme dans le cryostat malgré l'absence d'agitation. Les mesures de tensions de vapeur faites au laboratoire par LARHER pour le krypton / 2 /, par MAURICE pour le xénon / 13 / et par NARDON pour le méthane / 14 / ont permis de vérifier que la température de l'ampoule est bien celle mesurée à l'aide du thermomètre à tensions de vapeur. Nos mesures de tension de vapeur de NO (Chapitre IV) le montrent également à nouveau.

III.3 - Purification du monoxyde d'azote

Le monoxyde d'azote que nous avons utilisé contenait initialement 1,5 % d'impuretés, qui sont de l'azote et d'autres oxyde de l'azote : N_2O , NO_2 et N_2O_3 . Compte tenu de la précision de nos mesures il nous est apparu nécessaire de le purifier.

La technique de purification utilisée par JOHNSTON et GIAUQUE / 15 / en 1929, alors que ces derniers préparaient eux-mêmes leur gaz, comportait des agents chimiques de purification (acide sulfurique, solution d'hydroxyde de potassium) puis un piégeage d'une partie des impuretés (NO_2 , N_2O_3) dans le carboglace (195 K). N_2O n'est pas piégé puisque sa tension de vapeur à cette température est d'environ une atmosphère. Aussi une distillation est-elle encore nécessaire. Le cycle devait être parcouru plusieurs fois ; cette technique sûre mais longue et peu commode a ensuite été reprise par de nombreux autres chercheurs qui se sont intéressés au monoxyde d'azote

En 1961, HUGHES / 16 / procède par une suite de vingt distillations près du point de fusion ($T_F = 104,5$ K) ; ensuite il perfectionne sa technique et s'aperçoit

qu'un seul passage à travers un tube de silice refroidi est suffisant pour piéger toutes les impuretés. En 1970, DINERMAN et EWING / 17 / procèdent par piégeages successifs dans l'azote liquide et dans l'isopentane (113 K).

Nous avons utilisé une autre méthode, plus simple, ne demandant qu'un appareillage peu encombrant (figure III.6) : le NO commercial, légèrement teinté en rouge par la présence de NO_2 , est condensé dans un piège A maintenu à la température de l'oxygène liquide (90 K) puis transféré à un piège B maintenu, lui, à la température de l'azote liquide (78 K). Le transfert est rendu possible par la différence de tensions de vapeur de NO existant entre ces deux températures :

$$T = 78 \text{ K} \quad , \quad p_{\text{NO}} \approx 0,1 \text{ mm de Hg}$$

$$T = 90 \text{ K} \quad , \quad p_{\text{NO}} \approx 3 \text{ mm de Hg}$$

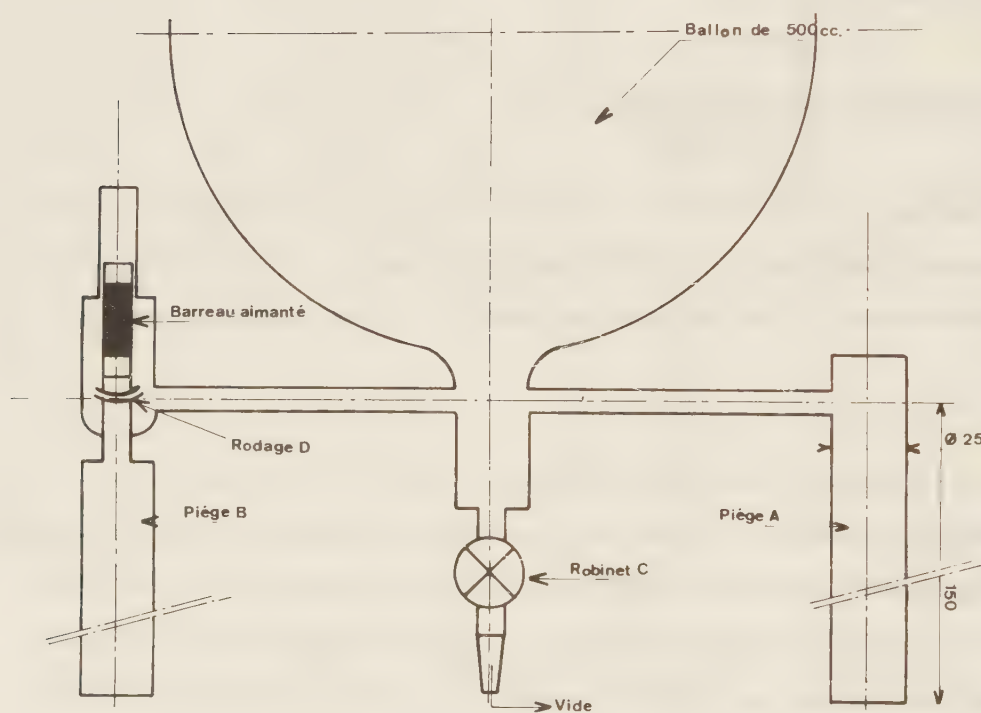


Figure III.6 - Dispositif expérimental de purification du monoxyde d'azote.

Le NO commercial est piégé en A à la température de l'oxygène liquide puis transféré en B qui est à la température de l'azote liquide. Les impuretés restent piégées en A sauf l'azote qui est éliminée directement par pompage sur le NO solidifié en B.

Les tensions de vapeur des autres oxydes sont quasiment nulles à 90 K : ces derniers restent donc piégés en A . Il suffit de pomper pour les éliminer, A étant à la température ambiante et la vanne D, constituée par un rodage non graissé, étant fermée .

Nous éliminons ainsi simultanément tous les oxydes d'azote . Pour éliminer les impuretés plus volatiles que NO (N_2 , ...) nous faisons le vide sur NO piégé dans l'azote liquide pendant une dizaine de minutes . La tension de vapeur de NO étant faible (0,1 mm de Hg), nous n'en perdons qu'une fraction négligeable .

Le transfert du NO de A en B se fait en un temps acceptable : 1 heure 30 minutes . Le cycle est parcouru trois à quatre fois . Malheureusement l'analyse du NO ainsi purifié n'est pas possible au spectromètre de masse par suite de la réactivité de cette molécule . D'ailleurs pour notre appareil (figure III.6) nous avons préféré un rodage D à un robinet graissé, et, de plus, nous purifions le gaz tous les quinze jours environ . Un test sur l'efficacité de notre méthode de purification est constitué par le fait que les mesures de tension de vapeur de NO que nous avons effectuées paraissent satisfaisantes (Chapitre IV) .

Il nous faut noter que BILLINGSLEY et CALLEAR / 18 / semblent avoir utilisé la même méthode de purification .

III.4 - Préparation d'adsorbants à surface uniforme

Les adsorbants choisis sont des halogénures du type MX_2 . Ils ont tous la même structure lamellaire constituée par un réseau quasi-compact d'ions halogènes qui forment des plans équidistants . Les cations métalliques M^{2+} occupent un site octaédrique sur deux, de la façon indiquée par la figure III.7 .

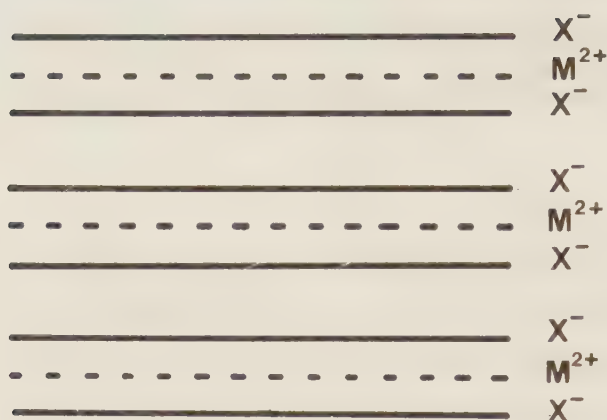


Figure III.7 - Alternance des plans d'ions halogènes (X^-) et métalliques (M^{2+}) dans les halogénures à structure lamellaire.

Il est facile d'obtenir des cristaux limités par la face de clivage composée d'ions halogènes, ceux-ci étant sans valence libre. Sur cette face les ions halogènes sont répartis suivant les sommets de triangles équilatéraux de côté a .

La préparation d'adsorbants à surface uniforme, c'est-à-dire dont l'une des faces est nettement prépondérante par rapport aux autres, par sublimation dans un courant rapide de gaz inerte, a déjà été décrite par LARHER / 2 , 20 /. Pour tous les adsorbants que nous avons préparés, nous avons utilisé cette méthode. Le dispositif expérimental est représenté par la figure III.8.

Seule la préparation de $MgBr_2$ est particulière puisqu'il nous faut ajouter NH_4Br à l'hydrate de départ, $MgBr_2 \cdot 6H_2O$. Sinon ce dernier se décompose sous l'effet de la chaleur en donnant $Mg(OH)_2$. Avec NH_4Br il se forme le complexe $NH_4Br - MgBr_2 \cdot 6H_2O$, qui se décompose vers $250^\circ C$ sans subir d'hydrolyse. Il ne reste plus ensuite qu'à sublimer le $MgBr_2$ anhydre ainsi obtenu. Cet échantillon a été préparé en utilisant une quantité de NH_4Br double de celle qui est théoriquement nécessaire.

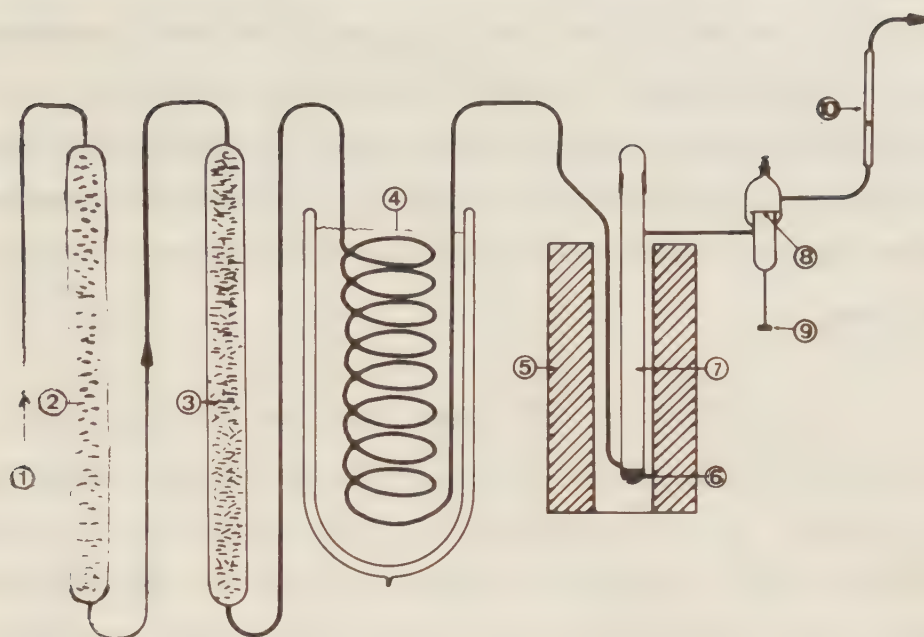


Figure III.8 - Appareil de sublimation des adsorbants - Le gaz inerte vecteur

(1) est débarrassé de son oxygène dans la colonne à cuivre actif (2) puis desséché dans la colonne à gel de silice (3) et dans le serpentin immergé dans l'oxygène liquide (4). Le four (5) permet de chauffer le produit à sublimer (6). Les vapeurs sublimées sont entraînées dans le tube en quartz (7), refroidies puis filtrées par la toile en nylon (8) et recueillies dans l'ampoule (9). Le débit gazeux, voisin de 1 l.mn^{-1} est contrôlé par le débitmètre (10). La chute de l'échantillon dans l'ampoule est facilitée par le chauffage de celle-ci à $80-100^{\circ}\text{C}$.

Nous avons obtenu des surfaces de bonne qualité sauf pour quelques halogénures (CoI_2 et CaI_2) qui nous ont donné plus de difficultés. Egalement il nous a été impossible de préparer un échantillon correct de CdI_2 par sublimation. Des essais précédents effectués par LARHER et NARDON⁽⁺⁾ avaient été également infructueux. Pour cet iodure nous avons pris le produit commercial simplement broyé.

(+) Résultats non publiés.

L'ampoule d'adsorption étant soudée sur l'appareil d'adsorption, nous avons toujours procédé à un recuit de l'halogénure lamellaire à une température la plus proche possible de la température de frittage de l'adsorbant, et ce, pendant une durée généralement supérieure à deux heures. La température de frittage est les 2/3 de la température absolue de fusion ; le recuit effectué à une température légèrement inférieure permet de régulariser la taille des cristaux, les plus petits disparaissant.

Il est à noter qu'un échantillon a fortement évolué au cours du temps : CoI_2 (voir réseau d'isothermes NO-CoI_2 où ces dernières sont numérotées suivant l'ordre d'étude). L'uniformité diminue d'une isotherme à l'autre. Peut être cela est-il dû à la réactivité du NO sur l'iodure de cobalt. En tout état de cause cet adsorbant est très difficile à sublimer et son uniformité initiale est déjà médiocre.

Les surfaces spécifiques s (Tableau III.4) sont calculées à partir de la quantité de xénon adsorbée au point B. Nous supposons qu'en ce point il s'est formé une monocouche dont la densité est celle du plan (111) de xénon solide. Dans un tel plan l'aire occupée par une molécule de xénon est de $16,8 \text{ \AA}^2$. La détermination du point B étant peu précise, les surfaces spécifiques ne sont connues qu'à une dizaine de pour cent près.

Le nombre moyen n de feuillets de macromolécules $(\text{MX}_2)_x$ dans les cristaux d'adsorbant peut être calculé à partir de la surface spécifique s de l'échantillon. Si l'adsorbant était composé d'un seul feuillet, nous aurions une surface spécifique :

$$S = \sqrt{3} N \frac{a^2}{M} \quad (14)$$

N étant le nombre d'Avogadro. Le paramètre cristallin étant exprimé en $\text{\AA}$ et la masse molaire en g, on obtient une surface spécifique en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ en utilisant la relation (15) :

$$S = 10,4 \times 10^3 \frac{a^2}{M} \quad (15)$$

TABLEAU III.4

Préparation des adsorbants

Les tensions de vapeur sont tirées de LANDOLT-BORNSTEIN / 19 / . S est la surface spécifique d'un cristal qui serait constitué d'un seul feuillet $(MX_2)_x$

Adsorbant	a (Å)	M (g) masse molaire	S (m ² /g)	Température en °C pour une tension de vapeur de			Température de fusion (°C)	Température de préparation (°C)	$\frac{s}{2}$ (m ² /g)	$n = \frac{S}{s}$
				10 ⁻¹ torr	1 torr	10 torrs				
NiCl ₂	3,543	129,6	1 007	620	684	767	1 001	660	44	23
CoCl ₂	3,544	129,8	1 006	594	660	768	724	650	non pesé	
FeCl ₂	3,579	126,8	1 053	519	582	681	677	600	non pesé, mercure dans l'ampoule d'adsorption	
NiBr ₂	3,65	218,5	634	587	653	730	963	650	4,1	157
CoBr ₂	3,680	218,75	644		778	930	678	650	18,2	35
FeBr ₂	3,74	215,7	675				se décompose à 684	620	4,6 5,6	147 121
MgBr ₂	3,810	184,1	788				708	650	9,3	88
CdCl ₂	3,844	183,3	841	489	558	654	568	630	10,5	84
CoI ₂	3,960	312,7	501				515 sous vide	540	non pesé	
CdBr ₂	3,985	272,2	608	450	519	607	568	500	10,0	61
MnI ₂	4,16	308,75	582				638	590	15,4	38
CdI ₂	4,24	366,2	512	Echantillon non sublimé			387		0,17	3 000
CaI ₂	4,48	293,9	712				740	650	8,1	88
PbI ₂	4,555	461,0	469	404	479	571	412	400	16	29

Pour un cristal composé de n feuillets on a :

$$s = \frac{S}{n} \quad (16)$$

Notre évaluation de n suppose que la surface latérale reste négligeable.

NARDON / 14 /, qui a recuit ses échantillons à des températures basses éloignées de températures de frittage des adsorbants, observe pour les adsorbants dont l'uniformité est satisfaisante, un nombre moyen de feuillets égal à 30. Nous constatons (Tableau III.4) une valeur de n très variable. Il dépend de la durée du recuit et de la température à laquelle il a été effectué. Ainsi nous avons un bon échantillon de CdCl_2 avec un nombre moyen de feuillets élevé (84) car l'échantillon a été recuit à une température très proche de la température de frittage.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- / 1 / Y. LARHER
J. Chim. Phys., 57, 1107 (1960).
- / 2 / Y. LARHER
Thèse, Orsay (1970).
Rapport C.E.A. R-4089, Décembre 1970.
- / 3 / T. TAKAISHI et Y. SENSUI
Trans. Faraday Soc., 59, 969 (1969).
- / 4 / H.W. MELVILLE et B.G. GOWENLOCK
Experimental Methods in Gases Reactions.
Mac Millan & Co. Ltd, London, 1964, page 1, Tableau 1.1.
- / 5 / M. MATECKI
Thèse 3ème Cycle, Nancy (1970).
- / 6 / F.M. ERNSBERGER et H.W. PITMAN
Rev. Scient. Instrum., 26, 584 (1955).
- / 7 / G. RAMBEAU
Thèse 3ème Cycle, Nancy (1968).

- / 8 / T. TAKAISHI et Y. SENSUI
Vacuum, 20, 495 (1970).
- / 9 / T. TAKAISHI et Y. SENSUI
Vacuum, 20, 539 (1970).
- / 10 / S. CHAPMAN et T.G. COWLING
The Mathematical Theory of non uniform gases (1953).
Cambridge University Press.
- / 11 / M.R. MOUSSA, R. MUIJLWIJK et H. VAN DIJK
Physica, 32, 900 (1966).
- / 12 / R. MUIJLWIJK, M.R. MOUSSA et H. VAN DIJK
Physica, 32, 805 (1966).
- / 13 / P. MAURICE
Thèse CNAM, Paris (1970).
Note C.E.A. N-1680, Novembre 1973.
- / 14 / Y. NARDON
Thèse, Nancy (1972).
Note C.E.A. N-1574, Février 1973.
- / 15 / H.L. JOHNSTON et W.F. GIAUQUE
J. Am. Chem. Soc., 51, 1531 (1929).
- / 16 / E.E. HUGHES
J. Chem. Phys., 35, 1531 (1961).
- / 17 / C.E. DINERMAN et G.E. EWING
J. Chem. Phys., 53, 626 (1970).

/ 18 / J. BILLINGSLEY et A.B. CALLEAR
Trans. Faraday Soc., 67, 589 (1971).

/ 19 / LANDOLT-BORNSTEIN
Zahlenwerte und Functionen, Springer, Berlin, 1960, Vol. 11,
part. 2, p. 31.

/ 20 / Y. LARHER
J. Chim. Phys., 68, 796 (1971).

CHAPITRE IV

TENSIONS DE VAPEUR DU MONOXYDE D'AZOTE

IV.1 - Généralités

Lors de l'exploitation de nos isothermes d'adsorption nous comparerons l'énergie et l'entropie des couches adsorbées, grandeurs déduites des pressions des transitions de phase en fonction de l'inverse de la température absolue, à l'énergie $u^{(\infty)}$ et l'entropie $s^{(\infty)}$ de l'adsorbat solide. Nous avons déduit ces dernières grandeurs des tensions de vapeur du monoxyde d'azote en utilisant les équations suivantes :

$$R \frac{d \log p^{(\infty)}}{d (1/T)} = A \quad (1)$$

$$R \log p^{(\infty)} = \frac{A}{T} + B$$

avec

$$\begin{aligned} A &= - (h^{(g)}(T) - u^{(\infty)}) \\ B &= \zeta(T) - s^{(\infty)} \end{aligned} \quad (2)$$

Dans ces deux équations (1) et (2), $p^{(\infty)}$ est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat, $h^{(g)}$ et ζ sont respectivement l'enthalpie et l'entropie molaires du gaz parfait sous la pression unité, R est la constante des gaz parfaits

(égale à $4,576 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ou $1,9872 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ selon qu'on utilise les logarithmes décimaux ou népériens).

La raison pour laquelle nous utilisons ici l'indice (∞) pour les grandeurs relatives à l'adsorbat solide, est que ces grandeurs peuvent également être considérées comme relatives au plan cristallin le plus dense limitant sa surface / 1 /. Un tel plan apparaît comme une couche adsorbée à une distance infinie d'un adsorbant quelconque.

Nous avons été amené à effectuer nos propres mesures expérimentales de tension de vapeur dans le domaine de température qui nous intéresse soit entre 65 et 95 K. En effet, les résultats expérimentaux publiés par JOHNSTON et GIAUQUE / 2 / ne concernent que des températures supérieures à 95 K et quant à ceux déterminés plus récemment par HUGHES / 3 / ils ne peuvent nous servir utilement. Cet auteur ne donne pas ses valeurs expérimentales mais seulement les coefficients numériques moyens des équations (1) et (2) dans un intervalle de température trop vaste, de 60 K à 100 K, pour que A et B puissent être considérés comme constants.

IV.2 - Dimérisation du monoxyde d'azote

Il est bien établi que le monoxyde d'azote se trouve fortement associé à l'état condensé : certaines de ses propriétés, tant physiques que chimiques, ne peuvent être expliquées que par une association du monomère.

Ainsi une dimérisation permet d'expliquer la cinétique exceptionnelle de l'oxydation et de l'halogénéation du NO. En 1923, HENGLEIN et KRUGER / 4 / formulent la même hypothèse pour expliquer la valeur anormalement élevée de la constante de TROUTON ($27,1 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), c'est-à-dire de l'entropie de vaporisation. JOHNSTON et GIAUQUE en 1929 / 2 / admettent comme acquis la dimérisation à l'état liquide et donc, à fortiori, à l'état solide. Cette hypothèse leur permet de rendre compte de leurs résultats expérimentaux relatifs

à la capacité calorifique du solide et à la chaleur de vaporisation du liquide. De nombreux auteurs recourent à cette même hypothèse : CHEESMAN / 5 /, en 1932, pour expliquer ses mesures de tension superficielle, LONDON qui souligne la valeur élevée de la chaleur de sublimation / 6 / et RICE / 7 /, en 1936, qui remarque la valeur élevée et la variation exagérée avec la température de la capacité calorifique du liquide.

TABLEAU IV.1

Valeur du rapport $\frac{p_c V_c}{RT_c}$, p_c étant la pression critique, V_c le volume critique et T_c la température critique pour différents composés.

Gaz	$\frac{p_c V_c}{RT_c}$
CH ₄	0,289
Ar	0,291
O ₂	0,289
N ₂	0,291
CO	0,294
NO	0,251

Valeurs tirées de "The Critical Properties of Elements and Compounds" - K.A. KOBE et R.E. LYNN - Chem. Rev., 52, 117 (1953).

Egalement la dimérisation du monoxyde d'azote en phase condensée peut expliquer que le rapport $\frac{p_c V_c}{RT_c}$ (Tableau IV.1), qui doit être le même pour tous les composés d'après la loi des états correspondants, ait pour NO une valeur bien plus faible que pour les molécules diatomiques de structure voisine.

Depuis, d'autres techniques expérimentales ont permis de mettre en évidence la dimérisation. Tout d'abord les mesures magnétiques. Le monomère possédant un électron célibataire est de ce fait paramagnétique alors que le dimère n'est que faiblement magnétique. BIZETTE et TSAI déterminèrent le pouvoir rotatoire magnétique en 1937 / 8 /, puis la susceptibilité magnétique l'année suivante / 9 /. Ces dernières mesures furent ensuite refaites par SMITH et JOHNSTON / 10 / en 1952, qui proposent un taux de dimère de 95 % au point d'ébullition du liquide ($T_{eb.} = 121,9 \text{ K}$). Le dimère, $(\text{NO})_2$, a également été mis en évidence par spectroscopie infra-rouge et ceci par différents auteurs : SMITH, KELLER et JOHNSTON en 1951 / 11 /, FATELY, HUNT et CRAWFORD en 1959 / 12 / et par GUILLORY et HUNTER en 1968 / 13 / ; ainsi que par spectroscopie RAMAN par VODAR, JARDILLIER et MAYENCE en 1946 / 14 / et par HERZOG et SCHWAB en 1969 / 15 /. Les spectres du NO condensé dans l'ultra-violet et le visible sont tout aussi probants (VODAR / 16 /, BERNSTEIN et HERZBERG / 17 / et MAYENCE / 18 /).

Une démonstration directe de l'existence du dimère en phase solide devait être apportée par l'étude cristallographique faite aux rayons X par DULMAGE, MEYERS et LIPSCOMB en 1953 / 19 /.

Par contre, l'existence du dimère en phase gazeuse a été discutée de nombreuses années durant. De même qu'en phase condensée, sa présence est nécessaire pour expliquer les particularités exceptionnelles de cinétique de réaction du NO, ainsi que les propriétés thermoélastiques du gaz à pression et température élevées.

En 1936, RICE / 7 / dans son étude des propriétés thermodynamiques du NO admet l'existence de $(\text{NO})_2$ en phase gazeuse ; pour cela il s'appuie sur les travaux d'EUCKEN et d'OR / 20 / en 1932 et ceux de JOHNSTON et WEIMER / 21 / en 1934. Ces auteurs ont déterminé le second coefficient de viriel du monoxyde d'azote. A partir de leurs résultats GUGGENHEIM en 1965 / 22 / et simultanément SCOTT / 23 / concluent également à la présence du

dimère en phase gazeuse bien que dans des proportions très différentes. Tout dernièrement, ESHELMAN, TORRE et BIGELEISEN / 24 / en 1973 soulignent la nécessité de l'existence du $(\text{NO})_2$ gazeux pour expliquer la variation du facteur de fractionnement isotopique d'un mélange liquide-vapeur du monoxyde d'azote en fonction de la température.

Les spectres ultra-violet obtenus par BERNSTEIN et HERZOG en 1947 / 17 / et ensuite par d'OR, LATTRE et TARTE en 1951 / 25 / rendaient encore plus crédible la présence du dimère en phase gazeuse. Mais il fallut attendre ces dernières années pour avoir des preuves irréfutables grâce au spectre infra-rouge obtenu par DINERMAN et EWING en 1970 / 26 / et au spectre ultra-violet dû à BILLINGSLEY et CALLEAR en 1971 / 27 /.

Une constante de dissociation du dimère en phase gazeuse peut être définie pour l'équilibre :



soit

$$K_p = \frac{p^2(\text{NO})}{p(\text{NO})_2} \quad (3)$$

Le second coefficient de viriel réduit du monomère seul, soit $\frac{B_1}{V_c}$ doit être égal à celui des gaz simples (O_2 , N_2 , ...) d'après le principe des états correspondants. Il est relié à B , coefficient de viriel du monoxyde d'azote, soit d'un mélange gazeux, par l'intermédiaire de la constante de dissociation K_p précédemment définie :

$$B - B_1 = - \frac{RT}{K_p} \quad (4)$$

GUGGENHEIM / 22 / à partir de cette équation (4) et des résultats expérimentaux dus à JOHNSTON et WEIMER / 21 /, détermine K_p en fonction de T :

$$K_p \text{ (atm)} = e^{15,44} \times e^{-\frac{1320}{T}} \quad (5)$$

Nous utiliserons cette équation (5) pour calculer le taux de dimère dans la phase gazeuse.

BILLINGSLEY et CALLEAR / 27 / à partir de leur étude expérimentale du spectre ultra-violet du NO gazeux proposent des limites, inférieure et supérieure, de la constante de dissociation K_p entre 100 K et 300 K. Ils constatent que les valeurs de K_p fournies par l'équation (5) sont bien comprises entre ces limites.

Supposons que le taux de dimère en phase gazeuse est faible. L'équation (3) peut alors s'écrire, p étant la pression totale :

$$\frac{p^2}{P(\text{NO})_2} = 760 e^{15,44} \times e^{-\frac{1320}{T}} \text{ torrs} \quad (6)$$

soit

$$\frac{P(\text{NO})_2}{p} = \frac{p}{760} e^{-15,44} \times e^{\frac{1320}{T}} \text{ torrs} \quad (7)$$

Evaluons ce taux pour la vapeur en équilibre avec le solide. Selon HUGUES / 3 / la tension de vapeur du solide est donnée par :

$$p = e^{-\frac{2019,7}{T}} \times e^{23,57} \text{ torrs} \quad (8)$$

on a donc :

$$\frac{P(\text{NO})_2}{p} = \frac{e^{-\frac{699,7}{T}} \times e^{8,13}}{760} \quad (9)$$

La dérivée par rapport à T de l'équation (9) étant positive, nous aurons un taux de dimère dans la phase gazeuse en équilibre avec le solide, d'autant plus grand que la température est élevée. A 95 K, température maximale à laquelle nous

ayons travaillé, ce taux est de 2,8 ‰. La présence du dimère en phase gazeuse est donc toujours faible dans le cadre de nos expériences ; nous le négligerons.

De nombreux auteurs ont estimé l'enthalpie de dimérisation du monoxyde d'azote que ce soit en phase condensée ou en phase gazeuse. Le Tableau IV.2 récapitule ces valeurs.

TABLEAU IV.2

Enthalpies de dimérisation du monoxyde d'azote en $\text{cal.mol}^{-1} (\text{NO})_2$

Auteurs	Année	$-\Delta h_D$ en phase gazeuse	$-\Delta h_D$ en phase liquide
RICE / 7 /	1936	$2\,870 \pm 300$	$3\,910 \pm 300$
SMITH et JOHNSTON / 10 /	1952	-	$3\,710 \pm 150$
GUGGENHEIM / 22 /	1966	$2\,620$ $2\,780$	-
SCOTT / 23 /	1966	$1\,490$	-
BILLINGSLEY et CALLEAR / 27 /	1971	$2\,240 \pm 100$	-
DINERMAN et EWING / 26 , 28 /	1971	$2\,700 \pm 200$	-

En phase gazeuse toutes les valeurs s'accordent assez bien entre elles, à l'exception de celle de SCOTT / 23 /. Ce dernier analyse le second coefficient de viriel de NO selon la méthode de GUGGENHEIM / 22 / en prenant pour NO des constantes critiques différentes, à savoir la moyenne géométrique des constantes critiques de N_2 et O_2 . Il trouve ainsi une autre équation pour $K_p = K_p(T)$ et une enthalpie de dimérisation qui ne semblent pas rendre compte des résultats expérimentaux / 10 , 27 , 28 /.

En phase liquide les valeurs calculées, l'une à partir des propriétés magnétiques / 10 /, l'autre à partir de grandeurs thermodynamiques / 7 / d'une façon moins directe, s'accordent bien entre elles. Nous proposons une autre méthode d'estimation de cette valeur. Si le monoxyde d'azote n'était pas dimérisé, sa chaleur de vaporisation devrait être proche de celle de O_2 et de N_2 . Nous admettons qu'elle serait la moyenne de ces deux dernières. La différence entre la valeur réelle et la valeur ainsi calculée nous conduit (voir Tableau IV.3) à une chaleur de dimérisation de :

$$2 \times (3\,280 - 1\,480) = 3\,600 \text{ cal.mol}^{-1} \text{ de } (NO)_2 \quad (10)$$

proche de deux valeurs notées dans le Tableau IV.2.

TABLEAU IV.3
Enthalpies de vaporisation

Gaz	Δh vaporisation cal.mol^{-1}	Réf.
O_2	1 630	/ 39 /
N_2	1 330	/ 40 /
Monoxyde d'azote sans dimère	1 480	
NO	3 280	/ 2 /

IV.3 - Mode opératoire

Le dispositif est le même que celui utilisé pour la détermination des isothermes d'adsorption : nous condensons le monoxyde d'azote dans une ampoule d'adsorption ne contenant aucun adsorbant ; car si la détermination complète d'une isotherme d'adsorption nous permettrait théoriquement d'accéder à la tension de vapeur de l'adsorbat, par suite de la condensation intergranulaire, nous ne serions

jamais certain d'avoir atteint cette pression. De plus, à cause de la plus grande quantité de gaz qu'il serait nécessaire de condenser, nous aurions une accumulation des impuretés volatiles dans la phase vapeur.

Pour une même température, nous effectuons au moins trois déterminations de la pression en faisant varier le volume de la phase vapeur et donc la quantité de NO solidifié ($T_{\text{fusion}} = 109,49 \text{ K}$). Les différentes mesures concordent toujours entre elles à mieux de 0,5 %.

IV.4 - Résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux sont donnés dans les tableaux IV.4 et IV.5. En traitant indépendamment par la méthode des moindres carrés les points mesurés avec le thermomètre à tension de vapeur d'azote (65 K à 80 K) et ceux mesurés avec le thermomètre à tension de vapeur d'oxygène (80 K à 95 K) nous trouvons :

$$4,576 \log_{10} p^{(\infty)} (\text{torr}) = - \frac{3\,971,5}{T} + 46,286 \quad (11)$$

$$T = 75,2 \text{ K} \quad \zeta(A) = 21,5 \quad \zeta(B) = 0,23$$

et

$$4,576 \log_{10} p^{(\infty)} (\text{torr}) = - \frac{4\,001,25}{T} + 46,712 \quad (12)$$

$$T = 85,2 \text{ K} \quad \zeta(A) = 10,5 \quad \zeta(B) = 0,12$$

Le dernier chiffre des coefficients n'est évidemment pas significatif mais nous le conservons afin d'éviter l'introduction d'erreur de troncature dans les calculs ultérieurs.

TABLEAU IV.4

Tensions de vapeur du monoxyde d'azote

Valeurs expérimentales et calculées

T (K)	$\frac{10\,000}{T}$	P _{exp.} (torr)	P _{corr.} (torr)	log ₁₀ P _{corr.}	log ₁₀ P _{calc.}	P _{calculée} (torr)
71,51	139,84	0,01328	0,00960	- 2,0176	- 2,0216	0,00951
73,80	135,50	0,02726	0,02232	- 1,6513	- 1,6450	0,02265
75,67	132,15	0,04924	0,04417	- 1,3549	- 1,3544	0,04422
76,83	130,16	0,07053	0,06603	- 1,1803	- 1,1812	0,06588
78,33	127,67	0,1119	0,1089	- 0,9631	- 0,9649	0,1084

TABLEAU IV.5

Tensions de vapeur du monoxyde d'azote

Valeurs expérimentales et calculées

T (K)	$\frac{10\,000}{T}$	P _{exp.} (torr)	P _{corr.} (torr)	log ₁₀ P _{corr.}	log ₁₀ P _{calc.}	P _{calculée} (torr)
81,69	122,41	0,3178	0,3204	- 0,4942	- 0,4960	0,3192
83,67	119,52	0,5616	0,5691	- 0,2448	- 0,2427	0,5719
84,28	118,65	0,6689	0,6783	- 0,1686	- 0,1670	0,6807
85,87	116,46	1,047	1,063	0,0265	0,0251	1,059
87,46	114,34	1,601	1,626	0,2111	0,2102	1,623
88,43	113,08	2,054	2,086	0,3194	0,3199	2,089

HUGHES / 3 / propose une équation unique (13) pour des pressions allant de 0,0001 mm à 10 mm de mercure :

$$4,576 \log_{10} p^{(\infty)} (\text{torr}) = - \frac{4\,014,1}{T} + 46,844 \quad (13)$$

Elle fournit des valeurs des tensions de vapeur très proches de celles données par nos deux équations

$$\begin{aligned} A \quad 75,2 \text{ K} \quad \frac{\Delta p}{p} &= - 0,5 \% \\ \text{et à } 85,2 \text{ K} \quad \frac{\Delta p}{p} &= 0,8 \% \end{aligned} \quad (14)$$

La concordance est satisfaisante. On peut considérer que l'équation de HUGHES / 3 / donne une bonne estimation de la tension de vapeur du NO. Par contre, elle ne fournit qu'une valeur moyenne de la pente de la courbe $\log p$ vs $1/T$ qui, d'après nos résultats, varie de façon sensible avec la température. La somme des deux écarts-types sur les deux coefficients A étant égale à la différence entre ces deux coefficients, il nous faut donc toutefois être prudent. Mais il est normal que les coefficients A et B varient avec la température :

$$\frac{dA}{dT} = \frac{d(u^{(\infty)} - h^{(g)})}{dT} \approx (C_p^{(\infty)} - C_p^{(g)}) \quad (15)$$

et

$$\frac{dB}{dT} = \frac{1}{T} (C_p^{(g)} - C_p^{(\infty)}) \quad (16)$$

$C_p^{(g)}$ capacité calorifique molaire du NO gazeux
 $C_p^{(\infty)}$ capacité calorifique molaire du NO solide

Pour une température médiane de 80 K :

$$\begin{aligned} C_p^{(g)} &= 7,80 \text{ cal.mol}^{-1} . \text{K}^{-1} & / 21 / \\ C_p^{(\infty)} &= 7,25 \text{ cal.mol}^{-1} . \text{K}^{-1} & / 2 / \end{aligned}$$

Ainsi nous constatons que :

$$\begin{aligned} C_p^{(g)} - C_p^{(\infty)} &> 0 & \frac{dA}{dT} &< 0 \\ & & \frac{dB}{dT} &< 0 \end{aligned} \quad (17)$$

ce qui est bien le sens de variation que nous observons expérimentalement.

A partir du terme B de l'équation (2) nous allons pouvoir calculer $s^{(\infty)}$, l'entropie du solide, et la comparer à celle déduite des mesures de capacité calorifique du solide, effectuées par JOHNSTON et GIAUQUE / 2 /. Pour cela il nous est nécessaire d'accéder à l'entropie du gaz sous un torr, soit à la fonction $\mathcal{G} = \mathcal{G}(T)$.

Connaissant les états quantiques d'une molécule, la thermodynamique statistique permet le calcul des propriétés du gaz, en particulier de son entropie : il suffit de connaître les niveaux d'énergie $\mathcal{E}_i$ et de leur dégénérescence p_i . L'équation théorique $\mathcal{G} = \mathcal{G}(T)$, donnant l'entropie du NO sous un torr en fonction de la température, est composée de deux termes :

$$\mathcal{G} = \mathcal{G}_T + \mathcal{G}_{R+V+E} \quad (18)$$

le premier terme donnant l'entropie de translation :

$$\mathcal{G}_T = R \log \left[\left(\frac{2 \pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} kT e^{5/2} \right] \quad (19)$$

et l'autre donnant l'entropie liée aux degrés internes de liberté (rotation, vibration et électronique) :

$$\mathcal{G}_{R+V+E} = R \left(\ln \sum_i X_i + \frac{1}{kT} \frac{\sum_i Y_i}{\sum_i X_i} \right) \quad (20)$$

avec

$$X_i = p_i e^{-\epsilon_i / kT} \quad (21)$$

$$Y_i = \epsilon_i X_i$$

Les valeurs de ϵ_i et de p_i ont été déterminées par spectroscopie par JENKINS, BARTON et MULLIKEN en 1927 / 29 /. A partir de ces données expérimentales, JOHNSTON et CHAPMAN en 1933 / 30 / puis WITMER en 1934 / 31 / calculèrent, entre autres, l'entropie du NO sous une atmosphère ϵ' . Nous avons utilisé les valeurs proposées par ce dernier puisque JOHNSTON et CHAPMAN / 30 / utilisèrent des données spectroscopiques incomplètes.

Nous avons choisi de faire pour ϵ' une régression du type :

$$\epsilon'(T) = a + b \ln T + c (\ln T)^2 \quad (22)$$

sur les valeurs calculées par WITMER / 31 / et ce, entre 60 K et 110 K. Nous avons ainsi obtenu l'équation (23) :

$$\epsilon'(T) = 4,439 + 8,702 \ln T - 0,1045 (\ln T)^2 \text{ cal.mol}^{-1} . \text{K}^{-1} \quad (23)$$

entropie du monoxyde d'azote gazeux sous une atmosphère. Cette équation dont les coefficients n'ont pas de signification physique, a le mérite de donner la valeur calculée par WITMER / 31 / de ϵ' à mieux de 5 % dans l'intervalle de température considéré. L'entropie du gaz sous un torr, soit $\epsilon(T)$, est :

$$\epsilon = \epsilon' + 4,576 \log_{10} 760 \quad (24)$$

soit :

$$\epsilon(T) = 17,622 + 8,702 \ln T - 0,1045 (\ln T)^2 \text{ cal.mol}^{-1} . \text{K}^{-1} \quad (25)$$

WITMER / 31 / ayant calculé $h^{(g)}(T)$, enthalpie du monoxyde d'azote sous la pression unité, nous avons également fait une régression sur les valeurs qu'il propose. Nous avons :

$$\mu = h - T s \quad (26)$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -s = \frac{dh}{dT} - T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p - s \quad (27)$$

donc :

$$\frac{dh}{dT} = T \frac{d\zeta}{dT} \quad (28)$$

Etant donnée qu'une fonction du type (22) ajuste bien les valeurs de $\zeta(T)$ nous avons donc choisi pour $h^{(g)}(T)$ une fonction du type (29) :

$$h^{(g)}(T) = a'' T + b'' T \ln T \quad (29)$$

la constante d'intégration de l'équation (28) qui représente l'enthalpie du gaz parfait classique au zéro absolu devant être nulle. Ainsi nous avons obtenu l'équation (30) :

$$h^{(g)}(T) = 5,48 T + 0,42064 T \ln T \text{ cal.mol}^{-1} \quad (30)$$

qui donne précisément les valeurs calculées par WITMER / 31 / dans l'intervalle de température allant de 60 K à 110 K.

Pour la détermination de l'entropie calorimétrique, $s_{\text{cal.}}^{(\infty)}(T)$, du monoxyde d'azote solide, nous utiliserons les mesures de capacité calorifique effectuées par JOHNSTON et GIAUQUE / 2 / entre 15 K et le point de fusion, 109,49 K. Nous avons intégré la courbe $C_p = f(\ln T)$ à l'aide d'un planimètre de 14,35 K à 70 K. Nous avons trouvé :

$$\int_{14,35}^{70} C_p^{(\infty)} d \ln T = 5,329 \pm 0,005 \text{ cal.mol}^{-1} . K^{-1} \quad (31)$$

De 0 à 14,35 K nous avons conservé la valeur proposée par JOHNSTON et GIAUQUE / 2 / : $0,27 \text{ cal.mol}^{-1} . K^{-1}$; pour obtenir cette valeur on extrapole la chaleur spécifique au moyen d'une fonction de DEBYE en T^3 .

De 70 à 100 K nous avons fait une régression du type :

$$C_p^{(\infty)} = a''' + b''' \ln T \quad (32)$$

la courbe ayant l'allure d'une droite dans cette zone de température. Nous trouvons :

$$T \in [70, 100 \text{ K}] , C_p^{(\infty)} = 5,4925 \ln T - 16,8275 \text{ cal.mol}^{-1} . \text{K}^{-1} \quad (33)$$

Il nous suffit d'intégrer $C_p^{(\infty)} / T$ à partir de cette équation (33) et d'ajouter les deux valeurs précédemment obtenues pour avoir l'entropie calorimétrique du NO solide pour une température comprise entre 70 et 100 K :

$$s_{\text{cal.}}^{(\infty)} = 2,7463 (\ln T)^2 - 16,8275 (\ln T) + 27,521 \text{ cal.mol}^{-1} . \text{K}^{-1} \quad (34)$$

Au point de fusion ($T_f = 109,49 \text{ K}$) cette équation (34) donne

$$s^{(\infty)} = 9,09 \text{ cal.mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$$

qui est exactement la valeur proposée par JOHNSTON et GIAUQUE / 2 /.

Dans le Tableau IV.6 nous comparons les valeurs de l'entropie obtenues à partir des capacités calorifiques et celles déduites par la thermodynamique statistique des données spectroscopiques et de nos tensions de vapeur.

TABLEAU IV.6
Entropie du NO solide

T (K)	$s^{(\infty)}$ calorimétrie (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	$s^{(\infty)}$ spectroscopie plus tensions de vapeur (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	$s_{\text{spec.} + \text{p.vap.}}^{(\infty)} - s_{\text{cal.}}^{(\infty)}$ (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
75,23	6,08	6,97	0,89
85,23	6,99	7,55	0,56

Nous observons une différence moyenne de $0,72 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ qui est significative, l'entropie déduite de nos tensions de vapeur devant être connue au moins à $0,2 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ près et celle déduite des capacités calorifiques à mieux que $0,1 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Il existe donc une entropie de zéro pour le monoxyde d'azote.

JOHNSTON et GIAUQUE / 2 / ont également constaté expérimentalement une entropie de zéro égale à $0,75 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; cela en comparant l'entropie $\leq$ obtenue à partir de leurs données thermodynamiques et celle obtenue par la méthode spectroscopique. Ils expliquent l'entropie de zéro par le fait que le monoxyde d'azote solide serait une solution équimoléculaire de deux isomères du dimère. L'entropie de zéro d'un tel mélange solide est alors de $1/2 R \ln 2$ par mole de NO soit $0,69 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

D'après l'étude cristallographique de DULMAGE, MEYERS et LIPSCOMB / 19 / (voir prochain paragraphe), le dimère peut prendre deux orientations différentes en phase solide. S'il y a un désordre complet d'orientation on retrouve la même entropie de zéro : $0,69 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Ceci est l'explication la plus couramment admise / 32 /, le désordre étant total et gelé dès le point de fusion, contrairement au monoxyde de carbone où la molécule peut tourner et donc s'orienter partiellement dans le solide lorsque la température s'abaisse ($s_{T=0}^{(\infty)}(\text{CO}) = 0,94 < R \ln 2 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Notons que BURFORD et GRAHAM / 33 /, qui ont mesuré la capacité calorifique du NO solide entre 0,8 K et 4,2 K, n'ont remarqué aucun comportement singulier. Ces auteurs semblent réfuter l'interprétation précédente de l'entropie de zéro, mais ne proposent pas pour autant une autre interprétation claire.

En adoptant $0,69 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour l'entropie de zéro, nous aurons :

$$s^{(\infty)} = 2,7463 (\ln T)^2 - 16,8275 \ln T + 28,211 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \quad (35)$$

pour T compris entre 70 et 100 K.

A partir des mesures de $C_p^{(\infty)}$ nous pouvons également déterminer l'énergie molaire $u^{(\infty)}$ du monoxyde d'azote solide en fonction de la température. Pour cela nous intégrons la courbe $C_p^{(\infty)} = f(T)$ de 14,35 à 70 K à l'aide d'un planimètre :

$$\int_{14,35}^{70} C_p^{(\infty)} dt = 229,105 \text{ cal.mol}^{-1} \quad (36)$$

pour les températures inférieures à 14,35 K nous extrapolons au moyen de la même fonction de DEBYE que celle utilisée pour l'entropie :

$$\int_0^{14,35} C_p^{(\infty)} dT = 2,905 \text{ cal.mol}^{-1} \quad (37)$$

et pour des températures supérieures à 70 K nous intégrons l'équation (33) précédemment obtenue, ce qui nous donne finalement $h_T^{(\infty)} = h_T^{(\infty)}(T)$ pour $T \in [70, 100 \text{ K}]$.

$$h_T^{(\infty)} = h_o^{(\infty)} + 5,4925 T \ln T - 22,32 T + 160,97 \text{ cal.mol}^{-1} \quad (38)$$

A partir de nos résultats expérimentaux nous pouvons proposer une valeur de l'enthalpie de sublimation du monoxyde d'azote à zéro degré. Afin de réduire l'erreur sur la pente de la tangente $\log p^{(\infty)} = f\left(\frac{1}{T}\right)$, nous pouvons utiliser, comme l'ont fait LARHER / 1 / pour le Kr, MAURICE pour le Xe / 34 / et NARDON pour le méthane / 35 /, l'ordonnée à l'origine $\frac{1}{R} (\Delta - s^{(\infty)})$ que nous pouvons calculer simplement à partir des résultats précédents :

$$T = 75,23 \text{ K} \quad , \quad \frac{1}{R} (\Delta - s^{(\infty)}) = \frac{53,27 - 6,77}{R} = \frac{46,50}{R} \quad (39)$$

$$T = 85,23 \text{ K} \quad , \quad \frac{1}{R} (\Delta - s^{(\infty)}) = \frac{54,24 - 7,78}{R} = \frac{46,46}{R}$$

Le terme $h_T^{(\infty)}$ enthalpie du solide à la température T, s'écrit :

$$h_T^{(\infty)} = h_o^{(\infty)} + \int_0^T C_p^{(\infty)} dT \quad (40)$$

où $h_o^{(\infty)}$ est l'enthalpie du solide au zéro absolu.

L'enthalpie du solide à 0 K peut donc être calculée simplement pour chacune de nos séries d'expériences :

$$- 1,4215 = - \frac{548,98 - h_o^{(\infty)} - 267,10}{R \times 75,23} + \frac{46,50}{R} \Rightarrow h_o^{(\infty)} = - 3\,706 \text{ cal.mol}^{-1} \quad (41)$$

$$- 0,0553 = - \frac{626,43 - h_o^{(\infty)} - 339,62}{R \times 85,23} + \frac{46,46}{R} \Rightarrow h_o^{(\infty)} = - 3\,695 \text{ cal.mol}^{-1}$$

Nous avons donc un bon accord entre ces deux valeurs, et nous pouvons adopter comme valeur de l'enthalpie du solide au zéro absolu :

$$h_o^{(\infty)} = - 3\,700,5 \text{ cal.mol}^{-1} \quad (42)$$

L'enthalpie du NO solide pour une température comprise entre 70 K et 100 K est donc :

$$h_T^{(\infty)} = 5,4925 \ln T - 22,32 T - 3\,539,53 \text{ cal.mol}^{-1} \quad (43)$$

IV.5 - Structure cristalline du monoxyde d'azote

La détermination de la structure du monoxyde d'azote solide a été faite par DULMAGE, MEYERS et LIPSCOMB en 1951 / 36 /, puis en 1953 / 19 / au moyen des rayons X. Des précisions devaient ensuite être apportées par LIPSCOMB, WANG, MAY et LIPPERT en 1961 / 37 / et enfin par LIPSCOMB en 1970 / 38 /.

Le monoxyde d'azote cristallise dans un réseau monoclinique dont les paramètres sont :

$$\begin{aligned} a &= 6,68 \text{ \AA} \\ b &= 3,96 \text{ \AA} \\ c &= 6,55 \text{ \AA} \\ \beta &= 127,9^\circ \end{aligned}$$

Il y a deux molécules de $(\text{NO})_2$ par maille élémentaire. La molécule est plane et a la forme d'un trapèze (figure IV.1), la distance entre les deux atomes d'azote est de 2,18 Å alors que celle entre les deux atomes d'oxygène est de 2,62 Å, la liaison N = O mesure 1,12 Å. En phase gazeuse, selon l'étude infrarouge de DINERMAN et EWING / 26 /, la structure serait différente, la longueur de la liaison N - N ne valant plus que 1,75 Å.

Les quatre atomes sont coplanaires.

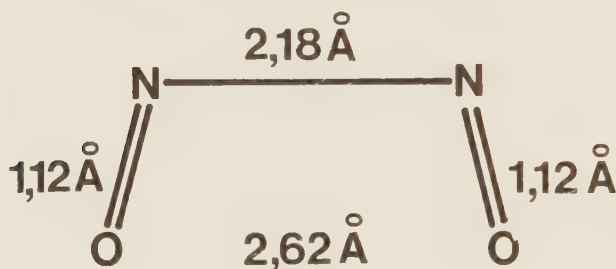


Figure IV.1 - Structure du dimère dans la phase solide d'après les données cristallographiques / 19 , 36 , 37 /.

La possibilité d'une différence de structure de $(\text{NO})_2$ en phase gazeuse et solide a été discutée par LIPSCOMB / 38 / et DINERMAN et EWING / 28 /.

La figure IV.2 schématise la disposition des molécules de $(\text{NO})_2$ suivant l'axe b . Le plan (001) est le plan de densité maximum du solide. L'encombrement d'une molécule dans un tel plan est donné par :

$$S = \frac{ab}{2} \quad (44)$$



Figure IV.2 - Structure du NO solide - Vue suivant l'axe b. Les rayons X ne permettent pas de distinguer entre les atomes d'azote et ceux d'oxygène. Figure extraite de Crystal Structures (Vol. 1, 2ème édition) par R.W.G. WYCKOFF (interscience publishers).

soit $13,23 \text{ Å}^2$. La disposition des centres des molécules de dimère dans ce plan cristallographique est proche de celle d'un plan (111) d'un réseau hexagonal compact (figures IV.3 et IV.4). Nous n'avons pas exactement un triangle équilatéral mais un triangle isocèle de côtés $3,885 \text{ Å}$ et de base $3,96 \text{ Å}$ et d'angles de $59,4^\circ$ et $61,2^\circ$ au lieu de 60° . Il existe deux orientations du dimère, leurs plans faisant un angle de 30° . La liaison N-N fait un angle de 75° avec le plan (001). Nous verrons ultérieurement que l'une des phases adsorbées de $(\text{NO})_2$ a une structure proche de celle de ce plan.

Nous avons également calculé la distance minimum dans le cristal entre deux atomes appartenant à deux molécules de $(\text{NO})_2$ différentes. On trouve :

$$d_{\text{min.}} = 2,98 \text{ Å} \quad (45)$$

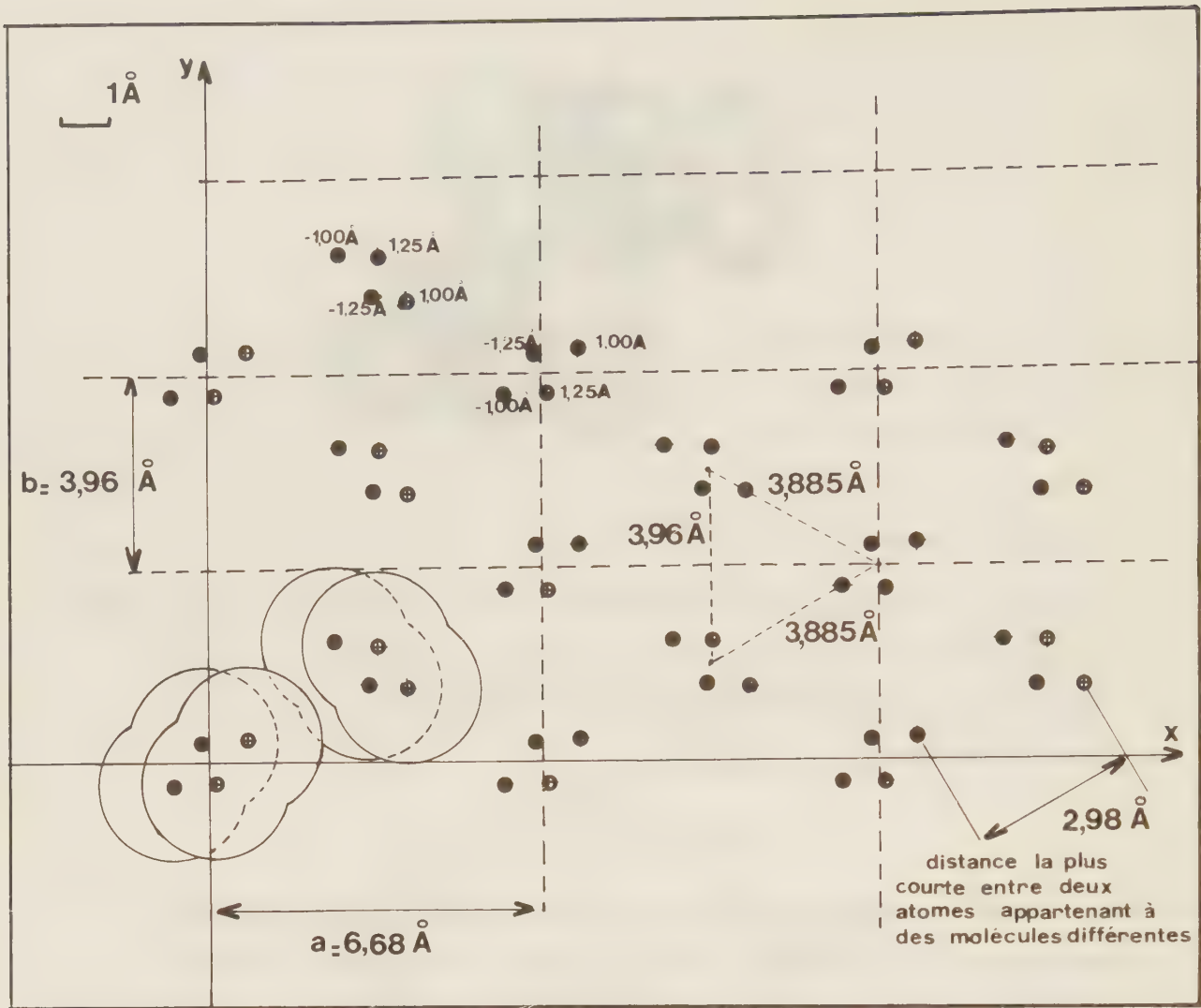


Figure IV.3 - Vue du cristal de NO suivant l'axe perpendiculaire au plan (001) de densité maximum. La cote des atomes par rapport à ce plan est indiquée.

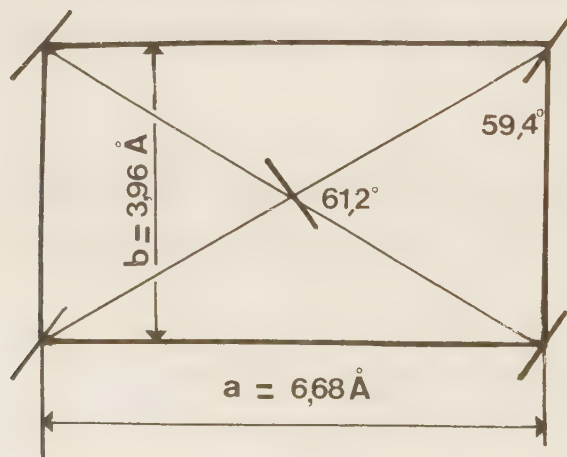


Figure IV.4 - Réseau de $(\text{NO})_2$ dans le plan cristallographique (001). Pour un arrangement compact on aurait $a/b = 1,732$ au lieu de 1,687.

Cette valeur est proche des diamètres de Van der Waals des atomes d'azote et d'oxygène dans N_2 et O_2 . Pour estimer l'encombrement de $(NO)_2$ parallèlement au plan de la molécule, nous avons tracé quatre cercles égaux de diamètre $3 \text{ \AA}$ au centre de chacun des atomes (figure IV.5).

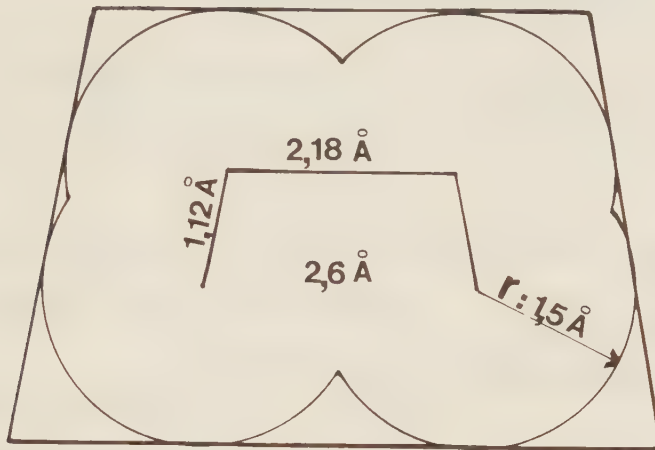


Figure IV.5 - Encombrement approximatif du dimère parallèlement au plan de la molécule : $22 \text{ \AA}^2$.

Si on imagine une molécule de $(NO)_2$ adsorbée parallèlement à cette face, on s'attend à ce qu'elle ait un encombrement proche de cette valeur.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

- / 1 / Y. LARHER
Thèse, Orsay (1970).
Rapport C.E.A. R-4089, Décembre 1970.
- / 2 / H.L. JOHNSTON et W.F. GIAUQUE
J. Am. Chem. Soc., 51, 3 194 (1929).
- / 3 / E.E. HUGHES
J. Chem. Phys., 35, 1531 (1961).
- / 4 / HENGLEIN et KRUGER
Z. Anorg. Chem., 130, 181 (1923).
- / 5 / CHEESMAN
J. Chem. Soc., 54, 889 (1932).
- / 6 / F. LONDON
Z. Phys. Chem., 240, 11 (1931).
- / 7 / O.K. RICE
J. Chem. Phys., 4, 367 (1936).
- / 8 / H. BIZETTE et B. TSAI
C.R. 204, 1638 (1937).

- / 9 / H. BIZETTE et B. TSAI
C.R. 206, 1288 (1938).
- / 10 / A.L. SMITH et H.L. JOHNSTON
J. Am. Chem. Soc., 74, 4696 (1952).
- / 11 / A.L. SMITH, W.E. KELLER et H.L. JOHNSTON
J. Chem. Phys., 19, 189 (1951).
- / 12 / W.G. FATELY, H.A. HUNT et B. CRAWFORD
J. Chem. Phys., 31, 207 (1959).
- / 13 / W.A. GUILLORY et C.E. HUNTER
J. Chem. Phys., 50, 3516 (1968).
- / 14 / B. VODAR, Y. JARDILLIER et J. MAYENCE
C.R. 222, 1343 (1946).
- / 15 / T. HERZOG et G-M. SCHWAB
Z. Phys. Chem., 66, 190 (1969).
- / 16 / B. VODAR
C.R. 204, 1467 (1937).
- / 17 / H.J. BERNSTEIN et G. HERZBERG
J. Chem. Phys., 15, 77 (1947).
- / 18 / J. MAYENCE
Ann. Phys., 7, 452 (1952).
- / 19 / W.J. DULMAGE, E.A. MEYERS et W.N. LIPSCOMB
Acta Cryst., 6, 760 (1953).

- / 20 / EUCKEN et d'OR
Nachrichten Gesell. Wiss. Göttingen, Math -Phys. Klasse (1932), p. 107.
Egalement Kassel, Kinetics of homogeneous gas reactions, p. 170.
- / 21 / H.L. JOHNSTON et H.R. WEIMER
J. Am. Chem. Soc., 56, 625 (1934).
- / 22 / E.A. GUGGENHEIM
Mol. Phys., 10, 401 (1966) et 11, 403 (1966).
- / 23 / R.L. SCOTT
Mol. Phys., 11, 399 (1966) et 11, 503 (1966).
- / 24 / D.M. ESHELMAN, F.J. TORRE et J. BIGELEISEN
J. Chem. Phys., 60, 420 (1974).
- / 25 / L. d'OR, A. de LATTRE et P. TARTE
J. Chem. Phys., 19, 1064 (1951).
- / 26 / C.E. DINERMAN et G.E. EWING
J. Chem. Phys., 53, 626 (1970).
- / 27 / J. BILLINGSLEY et A.B. CALLEAR
Trans. Farad. Soc., 67, 589 (1971).
- / 28 / C.E. DINERMAN et G.E. EWING
J. Chem. Phys., 54, 3660 (1971).
- / 29 / F.A. JENKINS, H.A. BARTON et R.S. MULLIKEN
Phys. Rev., 30, 150 (1927).

- / 30 / H.L. JOHNSTON et A.T. CHAPMAN
J. Am. Chem. Soc., 55, 153 (1933).
- / 31 / E.E. WITMER
J. Am. Chem. Soc., 56, 2229 (1934).
- / 32 / D.M. YOST et H.R. RUSSEL Jr.
Systematic Inorganic Chemistry, Oxford University Press (1946).
- / 33 / J.C. BURFORD et G.M. GRAHAM
Canad. J. Phys., 47, 23 (1969).
- / 34 / P. MAURICE
Thèse CNAM (1970).
Note C.E.A. N-1680, Novembre 1973.
- / 35 / Y. NARDON
Thèse Nancy (1972).
Note C.E.A. N-1574, Février 1973.
- / 36 / W.J. DULMAGE, E.A. MEYERS et W.N. LIPSCOMB
J. Chem. Phys., 19, 1432 (1951).
- / 37 / W.N. LIPSCOMB, F.E. WANG, W.R. MAY et E.L. LIPPERT Jr.
Acta Cryst., 14, 1100 (1961).
- / 38 / W.N. LIPSCOMB
J. Chem. Phys., 54, 3659 (1971).

/ 39 / W.F. GIAUQUE et H.L. JOHNSTON
J. Am. Chem. Soc., 51, 2300 (1929).

/ 40 / W.F. GIAUQUE et H.L. JOHNSTON
J. Am. Chem. Soc., 55, 4875 (1933).

CHAPITRE V

RESULTATS EXPERIMENTAUX

V.1 - Généralités

Nos résultats expérimentaux sont constitués par un ensemble de réseaux d'isothermes d'adsorption de NO sur plusieurs halogénures lamellaires dont nous avons décrit les caractéristiques au Chapitre III. Les réseaux d'isothermes d'adsorption sont tracés dans un système d'axes tel que nous avons la quantité adsorbée, exprimée en micromoles, en ordonnée et le logarithme décimal de la pression exprimée en torr ($1 \text{ torr} = 133,3 \text{ N.m}^{-2}$), en abscisse. Le logarithme de la pression présente l'avantage d'être relié simplement au potentiel chimique μ de la phase adsorbée qui est une variable intensive propre de cette phase :

$$R \log p = \frac{\mu - \mu_0}{T} \quad (1)$$

μ_0 étant le potentiel chimique de l'adsorbat gazeux idéal sous 1 torr.

Mais avec un tel système d'axes on ne se rend pas compte de l'uniformité des adsorbants. Aux faibles taux de recouvrement un échantillon uniforme est caractérisé par une partie linéaire (loi de HENRY) alors qu'un manque d'uniformité se traduit par une partie convexe vers les ordonnées positives, convexité d'autant plus prononcée que l'adsorbant est moins uniforme. Cette convexité n'apparaît pas en

coordonnées semi-logarithmiques ; pour chaque adsorbant nous avons donc représenté une isotherme en coordonnées (p , N) qui permettent de mieux apprécier le degré d'uniformité de l'échantillon étudié.

Les réseaux d'isothermes étudiés sont classés dans l'ordre croissant du paramètre cristallin , α , de l'adsorbant, soit : NiCl_2 , CoCl_2 , FeCl_2 , NiBr_2 , CoBr_2 , FeBr_2 , MgBr_2 , CdCl_2 , CoI_2 , CdBr_2 , MnI_2 , CdI_2 , CaI_2 et PbI_2 . Les isothermes ont habituellement été déterminées en désorption, mais quelquefois des points ont été mesurés en adsorption : aucune hystérèse n'a été observée.

Dans les différents tableaux on peut lire les pressions de marche en fonction de la température pour les différentes transitions de phase observées. A partir de ces pressions, corrigées pour l'effusion thermique et pour l'entraînement par la vapeur de mercure (voir Chapitre III), les coefficients A et B de l'équation :

$$R \log p_{\text{transition}} = \frac{A}{T} + B \quad (2)$$

sont calculés par la méthode des moindres carrés. Ces coefficients sont relatifs à la température moyenne $\langle T \rangle$ des isothermes :

$$\langle T \rangle = \frac{\sum_{i=1, n} T_i}{n} \quad (3)$$

Si l'on compare les pressions expérimentales corrigées aux pressions calculées déduites de la droite de régression, on constate que les écarts sont presque toujours inférieurs au pour cent : on peut donc confondre la courbe

$$\log p_{\text{transition}} = f(1/T)$$

avec sa tangente. Toutefois pour la transition $g \rightarrow \alpha$, dans deux cas ($\text{NO} - \text{NiCl}_2$ et $\text{NO} - \text{PbI}_2$), il a été nécessaire de partager l'intervalle de températures étudié en deux parties ; une seule droite ne pouvant rendre compte, avec une précision satisfaisante, de la variation du logarithme de la pression de marche avec l'inverse de la température absolue pour tout cet intervalle.

Pour des transitions de phase du premier ordre, les marches devraient être strictement verticales. Pratiquement nous observons une légère inclinaison de la marche, la variation relative de pression entre le haut et le bas de la marche étant de l'ordre de 1 à 2 %. La dimension variable de la taille des cristaux de l'adsorbant peut expliquer ce phénomène / 1 , 2 / ; la pression de vapeur de l'adsorbat en équilibre avec une phase adsorbée étant d'autant plus grande que la phase adsorbée est petite, soit le support petit (formule de KELVIN). Il nous faut cependant citer le cas particulier de NiBr_2 pour lequel les marches sont nettement plus inclinées (9 % entre le haut et le bas de la marche pour la transition $g \longrightarrow \alpha$) que pour les autres halogénures lamellaires (figure V.10). On peut d'ailleurs noter une inclinaison semblable pour les isothermes d'adsorption de méthane sur NiBr_2 étudiées par NARDON / 2 /. Nous ne voyons aucune explication au comportement singulier de cet adsorbant.

Les pressions ont été prises à des taux de recouvrement moyens pour chaque transition observée.

Les termes énergétiques $u^{(\infty)} - \tilde{u}^{(n)}$ et entropiques $\tilde{s}^{(n)} - s^{(\infty)}$ sont calculés à partir des coefficients A et B de l'équation (2) et à l'aide des équations donnant $h^{(g)}(T)$, $\Delta^{(g)}(T)$, $u^{(\infty)}(T)$ et $s^{(\infty)}(T)$ que nous avons présentées au Chapitre IV :

$$u^{(\infty)} = 5,4925T \ln T - 22,32 T - 3\,539,53 \text{ cal.mol}^{-1} \quad (4)$$

$$s^{(\infty)} = 2,7463 (\ln T)^2 - 16,8275 \ln T + 28,211 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (5)$$

$$\Delta^{(g)} = 17,622 + 8,702 \ln T - 0,1045 (\ln T)^2 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (6)$$

$$h^{(g)} = 5,48 T + 0,42064 T \ln T \text{ cal.mol}^{-1} \quad (7)$$

Pour la plupart des couples $\text{NO} - \text{MX}_2$ nous observons un point triple 2D ; le diagramme des phases 2D correspondant est représenté schématiquement dans la figure V.1. Pour tous les systèmes étudiés la transition $\alpha \longrightarrow \beta$ disparaît

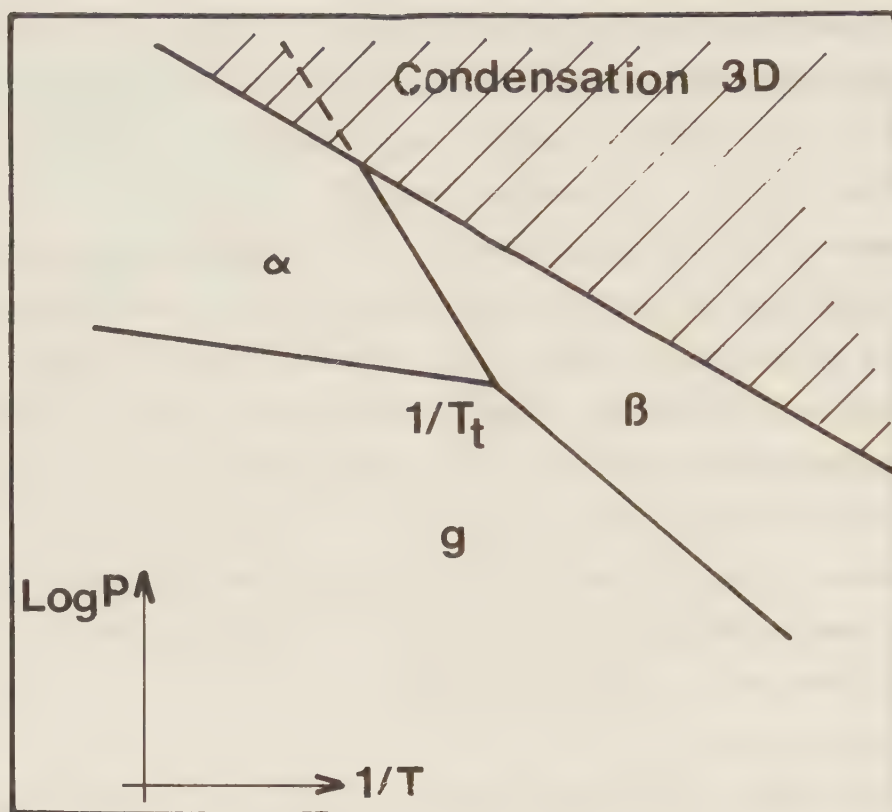


Figure V.1 - Diagramme des phases 2D du NO sur les halogénures lamellaires. Cas général.

au-dessus d'une certaine température par suite de la condensation tridimensionnelle du monoxyde d'azote. Cette température est en général supérieure à 95 K et n'a pu être qu'extrapolée à partir de nos résultats expérimentaux, sauf pour le couple NO - PbI_2 . Dans ce dernier cas la transition $\alpha \longrightarrow \beta$ devrait disparaître à 80 K mais par suite de la condensation intergranulaire, il n'est plus possible d'observer cette transition dès que la température est supérieure à 72 K.

Sur quelques halogénures lamellaires nous n'observons qu'une seule transition de phase. Deux critères indépendants, que nous discuterons en détail dans le prochain chapitre, nous permettent, dans de tels cas, de dire s'il s'agit d'une transition $g \longrightarrow \alpha$ ou $g \longrightarrow \beta$. Ainsi sur la surface de CdCl_2 , CdBr_2 et

CdI_2 , nous n'avons étudié que la transition $g \longrightarrow \beta$ le point triple 2D du monoxyde d'azote sur ces trois adsorbants étant supérieur à 95 K. L'adsorption de NO sur ces trois halogénures a été étudiée par MATECKI, THOMY et DUVAL / 3 / dans un domaine plus vaste de températures, et les points triples 2D correspondants ainsi déterminés.

Une particularité se présente pour le couple NO- CaI_2 où nous n'observons qu'une seule marche, correspondant à la transition $g \longrightarrow \alpha$, qui disparaît pour des températures inférieures à 83,6 K. Dans ce cas le diagramme des phases est différent (figure V.2).

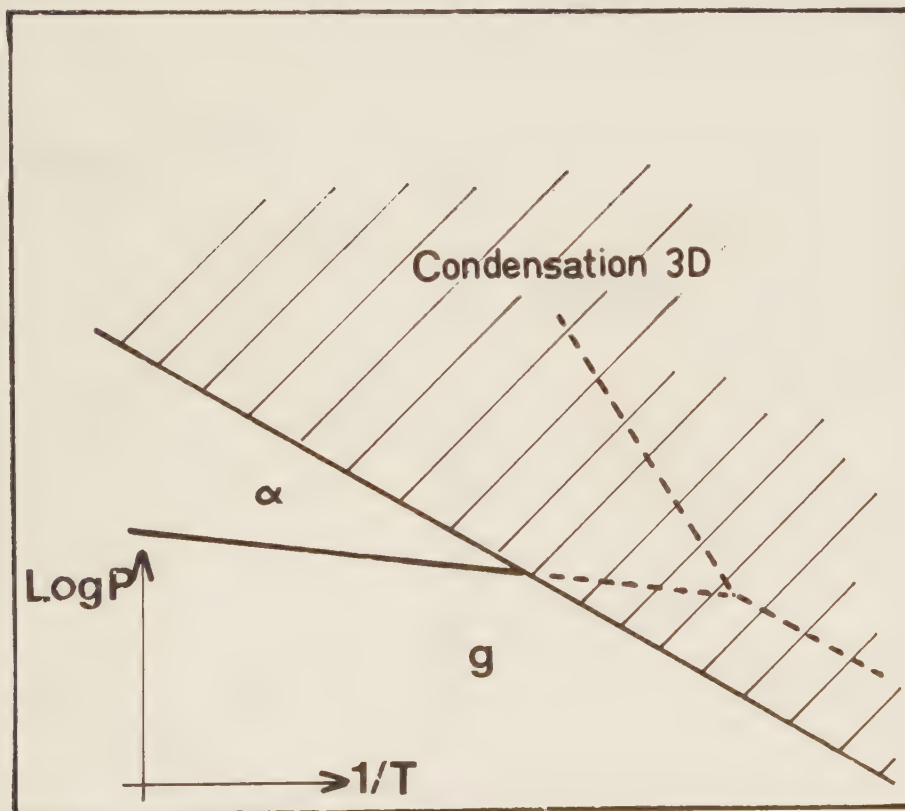


Figure V.2 - Diagramme des phases 2D du NO correspondant au cas particulier : NO- CaI_2 .

Pour chaque halogénure lamellaire, nous avons également déterminé une isotherme de xénon, ce qui nous permet d'estimer la surface de l'adsorbant et l'encombrement des molécules du monoxyde d'azote pour les deux phases denses α et β .

V.2 - Courbes expérimentales et tableaux

Sur les figures les pressions sont exprimées en millimètres de mercure ($1 \text{ mmHg} = 133,3 \text{ N.m}^{-2}$).

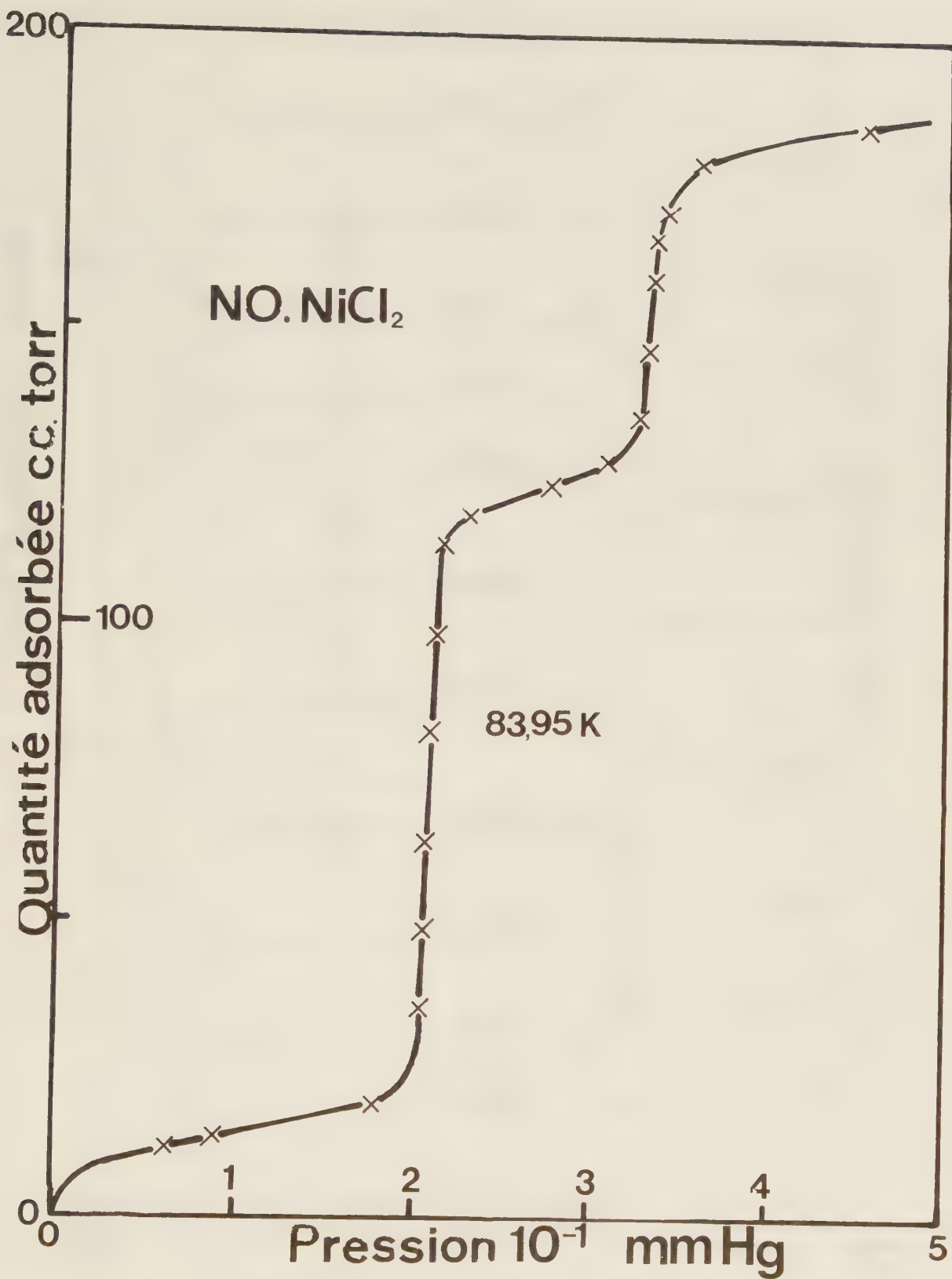


Figure V.3

NO-NiCl₂

Quantité adsorbée μmole

10

5

0.2

74,73 K

75,95 K

77,03 K

78,35 K

80,07 K

82,15 K

83,95 K

85,89 K

87,55 K

89,17 K

91,43 K

93,41 K

Log₁₀ Pression mmHg

-1

0

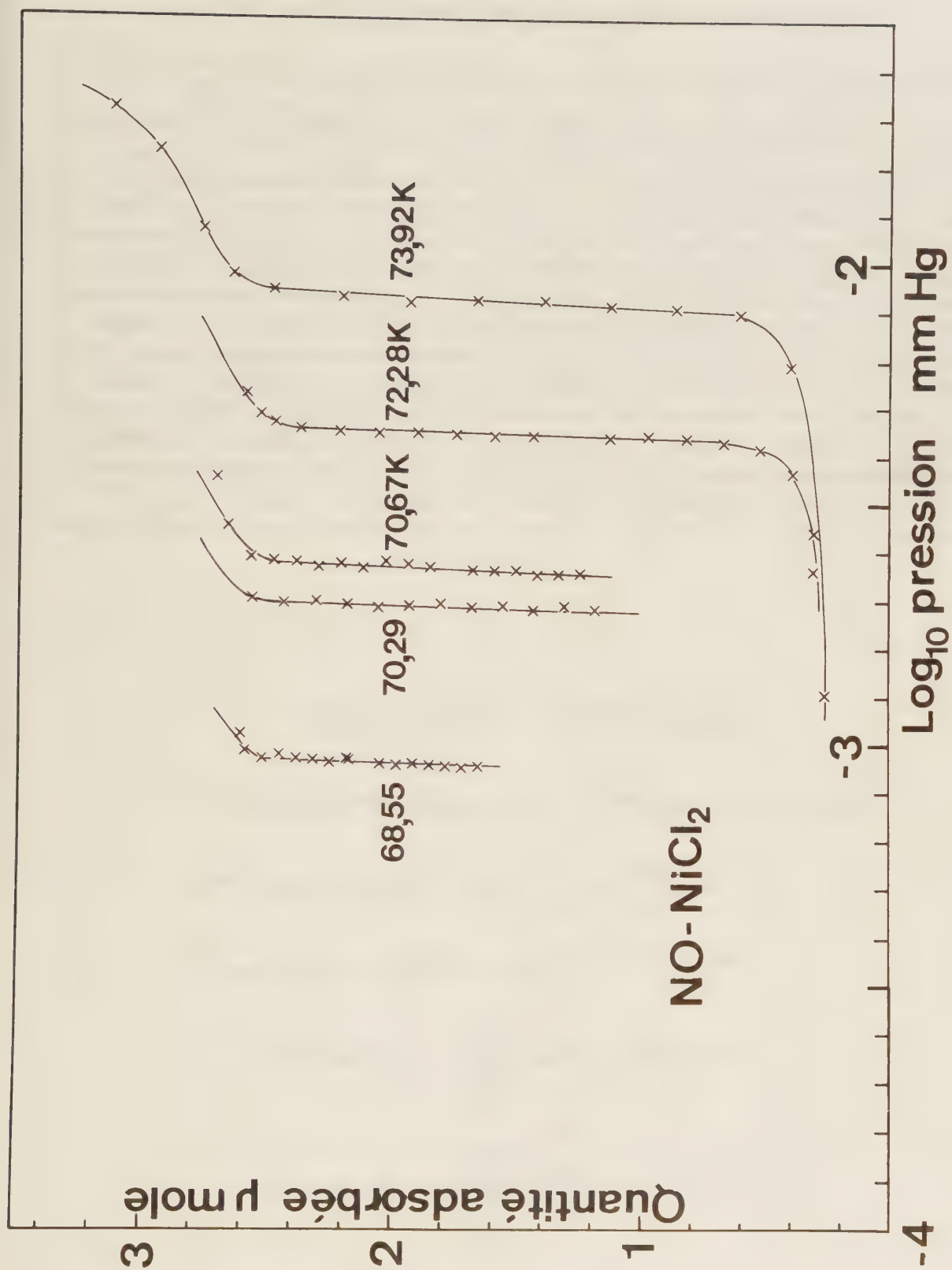


Figure V.5

TABLEAU V.1
NO sur NiCl_2 , transition $g \rightarrow \beta$.

T (K)	$\frac{10\,000}{T}$	$P_{\text{exp.}}$ (torr)	$P_{\text{corr.}}$ (torr)	$\log_{10} P_{\text{corr.}}$	$\log_{10} P_{\text{calc.}}$	$P_{\text{calculée}}$ (torr)
68,55	145,88	0,001650	0,000395	- 3,0290	- 3,0230	0,00095
70,29	142,27	0,00333	0,00201	- 2,6964	- 2,6950	0,00202
70,67	141,50	0,00395	0,00243	- 2,6143	- 2,6255	0,00237
72,28	138,25	0,00695	0,00459	- 2,3384	- 2,3392	0,00458
73,92	135,28	0,01205	0,00864	- 2,0637	- 2,0603	0,00870
74,73	133,82	0,01575	0,01180	- 1,9283	- 1,9271	0,01183

$$\langle T \rangle = 71,7 \text{ K}$$

$$R \log p_{(g)}^{(\beta)} (\text{torr}) = - \frac{4\,156,8}{T} + 46,803$$

$$\text{Ecart type : } \delta(4\,156,8) = 30 \quad \delta(46,803) = 0,42$$

$$\xi^{(\beta)} - \xi^{(\infty)} = 6,091 - 6,447 = - 0,36 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$u^{(\infty)} - \tilde{u}^{(\beta)} = - 3\,457,3 + 3\,635,0 = 178 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$T = 71,70 \text{ K} \quad RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p_{(g)}^{(\beta)}} = 148 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$T = 82,00 \text{ K} \quad RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p_{(g)}^{(\beta)}} = 148 \text{ cal.mol}^{-1}$$

TABLEAU V.2

NO sur NiCl_2 , transition $g \longrightarrow \alpha$ (basse température).

T (K)	$\frac{10\,000}{T}$	$P_{\text{exp.}}$ (torr)	$P_{\text{corr.}}$ (torr)	$\log_{10} P_{\text{corr.}}$	$\log_{10} P_{\text{calc.}}$	$P_{\text{calculée}}$ (torr)
75,95	131,67	0,02248	0,01789	- 1,7475	- 1,7440	0,01803
77,03	129,81	0,03100	0,02602	- 1,5847	- 1,5865	0,02591
78,35	127,64	0,04500	0,03995	- 1,3984	- 1,4000	0,03981
80,07	124,88	0,07290	0,06855	- 1,1640	- 1,6661	0,06822
82,15	121,72	0,1292	0,1268	- 0,8969	- 0,8964	0,12695
83,95	119,12	0,2112	0,2112	- 0,6752	- 0,6737	0,2120

$$\langle T \rangle = 79,6 \text{ K}$$

$$R \log p_{(g)}^{(\alpha)} (\text{torr}) = - \frac{3\,903,3}{T} + 43,415$$

$$\text{Ecart type : } \Delta(3\,903,3) = 10,5 \quad \Delta(43,415) = 0,13$$

$$\bar{s}^{(\alpha)} - \bar{s}^{(\infty)} = 10,294 - 7,171 = 3,12 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\bar{u}^{(\infty)} - \bar{u}^{(\alpha)} = - 3\,402,6 + 3\,320,5 = - 82 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$T = 79,60 \text{ K} \quad RT \log \frac{P^{(\infty)}}{P_{(g)}^{(\alpha)}} = 160 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$T = 85,00 \text{ K} \quad RT \log \frac{P^{(\infty)}}{P_{(g)}^{(\alpha)}} = 182 \text{ cal.mol}^{-1}$$

TABLEAU V.3

NO sur NiCl₂ , transition g → α (haute température).

T (K)	$\frac{10\,000}{T}$	P _{exp.} (torr)	P _{corr.} (torr)	log ₁₀ P _{corr.}	log ₁₀ P _{calc.}	P _{calculée} (torr)
85,89	116,425	0,3495	0,3529	- 0,4524	- 0,4527	0,3526
87,55	114,225	0,5265	0,5333	- 0,2730	- 0,2734	0,5329
89,17	112,15	0,7718	0,7830	- 0,1062	- 0,1048	0,7856
91,13	109,74	1,216	1,235	0,0916	0,0912	1,234
93,41	107,06	2,006	2,038	0,3091	0,3088	2,036

<T> = 89,4 K

$R \log p_{(g)}^{(\alpha)}(\text{torr}) = - \frac{3\,718,0}{T} + 41,216$

Ecart type : $\sigma(3\,718,0) = 6$ $\sigma(41,216) = 0,06$

$\tilde{s}^{(\alpha)} - \tilde{s}^{(\infty)} = 13,395 - 8,046 = 5,35 \text{ cal.mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$
 $\tilde{u}^{(\infty)} - \tilde{u}^{(\alpha)} = - 3\,328,7 + 3\,059,1 = - 270 \text{ cal.mol}^{-1}$

T = 89,40 K $RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p_{(g)}^{(\alpha)}} = 208 \text{ cal.mol}^{-1}$

T = 85,00 K $RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p_{(g)}^{(\alpha)}} = 184 \text{ cal.mol}^{-1}$

TABLEAU V.4

NO sur NiCl_2 , transition $\alpha \longrightarrow \beta$.

T (K)	$\frac{10\,000}{T}$	$P_{\text{exp.}}$ (torr)	$P_{\text{corr.}}$ (torr)	$\log_{10} P_{\text{corr.}}$	$\log_{10} P_{\text{calc.}}$	$P_{\text{calculée}}$ (torr)
75,95	131,67	0,02361	0,01894	- 1,7227	- 1,7244	0,01886
77,03	129,82	0,03399	0,02894	- 1,5385	- 1,5417	0,02873
78,35	127,63	0,05166	0,04670	- 1,3306	- 1,3253	0,04728
80,07	124,89	0,09292	0,08924	- 1,0494	- 1,0540	0,08830
82,15	121,73	0,18318	0,1825	- 0,7388	- 0,7411	0,1815
83,95	119,12	0,31732	0,3200	- 0,4949	- 0,4829	0,3289
85,89	116,43	0,59601	0,6041	- 0,2189	- 0,2167	0,6072
87,55	114,22	0,99369	1,009	0,0038	0,0018	1,004
89,17	112,15	1,607	1,632	0,2128	0,2071	1,611

$$\langle T \rangle = 82,2 \text{ K}$$

$$R \log p_{(\alpha)}^{(\beta)} (\text{torr}) = - \frac{4\,527,95}{T} + 51,727$$

$$\text{Ecart type : } \delta(4\,527,95) = 14 \quad \delta(51,727) = 0,17$$

Température de disparition de cette marche : 105 K.

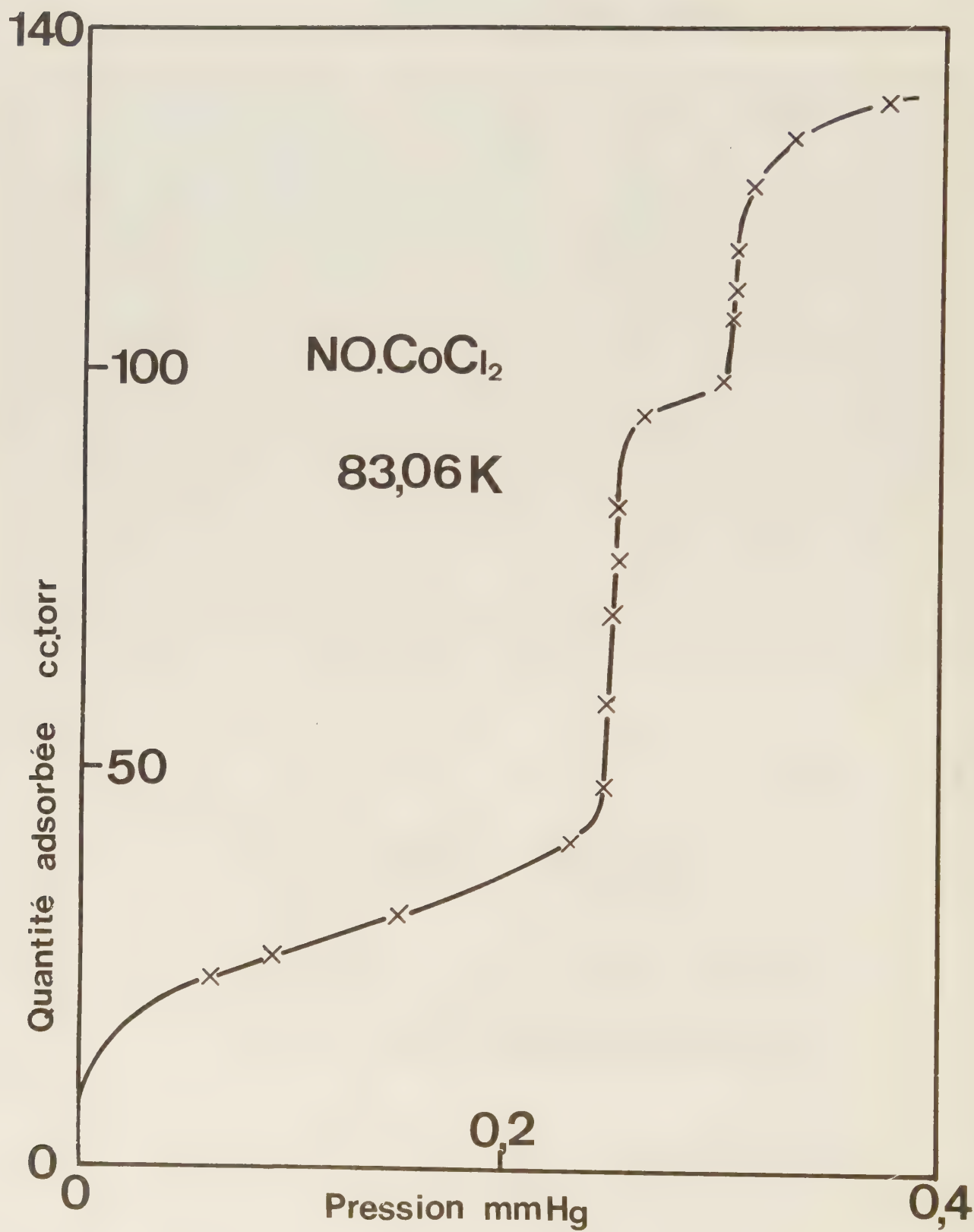


Figure V.6

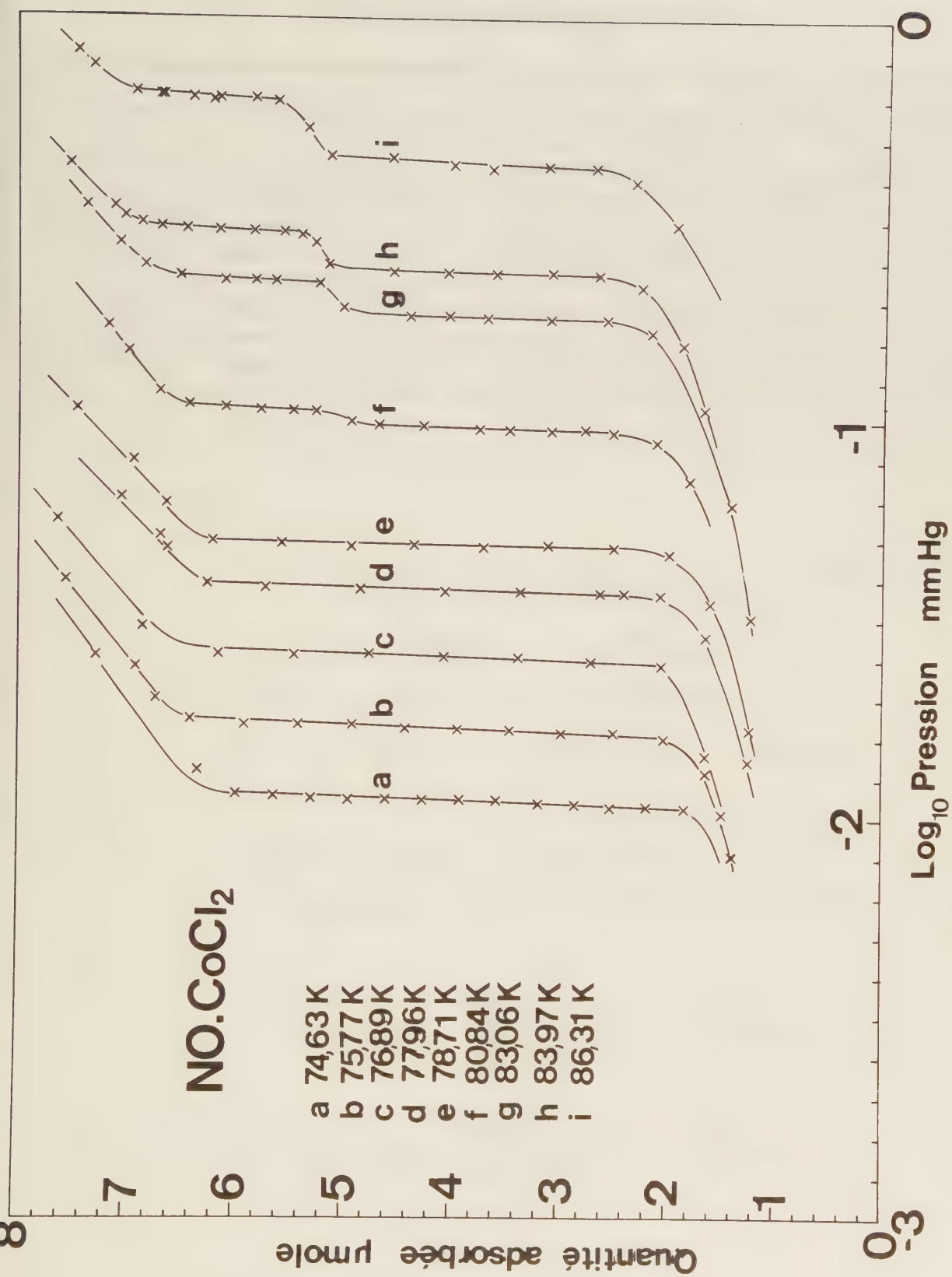


Figure V.7

TABLEAU V.5
NO sur CoCl_2 , transition $g \rightarrow \beta$.

T (K)	$\frac{10\,000}{T}$	$P_{\text{exp.}}$ (torr)	$P_{\text{corr.}}$ (torr)	$\log_{10} P_{\text{corr.}}$	$\log_{10} P_{\text{calc.}}$	$P_{\text{calculée}}$ (torr)
78,71	127,05	0,05572	0,05085	- 1,2937	- 1,2951	0,05068
77,96	128,27	0,04426	0,03920	- 1,4068	- 1,4068	0,03920
76,89	130,06	0,03184	0,02683	- 1,5713	- 1,5698	0,02693
75,77	131,98	0,02249	0,01789	- 1,7474	- 1,7454	0,01797
74,63	133,99	0,01578	0,01182	- 1,9274	- 1,9295	0,01176

$$\langle T \rangle = 76,8 \text{ K}$$

$$R \log p_{(g)}^{(\beta)} (\text{torr}) = - \frac{4\,179,7}{T} + 47,174$$

$$\text{Ecartis type : } \sigma(4\,179,7) = 17 \quad \sigma(47,174) = 0,22$$

$$\tilde{s}^{(\beta)} - s^{(\infty)} = 6,256 - 6,916 = - 0,66 \text{ cal.mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$$

$$u^{(\infty)} - \tilde{u}^{(\beta)} = - 3\,422,5 + 3\,618,6 = 196 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$T = 76,80 \text{ K} \quad RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p_{(g)}^{(\beta)}} = 140 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$T = 82,00 \text{ K} \quad RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p_{(g)}^{(\beta)}} = 139 \text{ cal.mol}^{-1}$$

TABLEAU V.6
NO sur CoCl_2 , transition $g \longrightarrow \alpha$

T (K)	$\frac{10\,000}{T}$	$P_{\text{exp.}}$ (torr)	$P_{\text{corr.}}$ (torr)	$\log_{10} P_{\text{corr.}}$	$\log_{10} P_{\text{calc.}}$	$P_{\text{calculée}}$ (torr)
86,28	115,90	0,4410	0,4462	- 0,3505	- 0,3505	0,4461
83,97	119,69	0,2404	0,2412	- 0,6176	- 0,6169	0,2416
83,06	120,39	0,1888	0,1883	- 0,7253	- 0,7259	0,1880
80,84	123,70	0,1028	0,09948	- 1,0023	- 1,0021	0,09951

$$\langle T \rangle = 83,5 \text{ K}$$

$$R \log p_{(g)}^{(\alpha)} (\text{torr}) = - \frac{3\,822,8}{T} + 42,703$$

$$\text{Ecart type : } \Delta(3\,822,8) = 5,5 \quad \Delta(42,703) = 0,06$$

$$\tilde{s}^{(\alpha)} - s^{(\infty)} = 11,378 - 7,522 = 3,86 \text{ cal.mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$u^{(\infty)} - \tilde{u}^{(\alpha)} = -3\,373,9 + 3\,209,8 = -164 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$T = 83,50 \text{ K} \quad RT \log \frac{P^{(\infty)}}{P_{(g)}^{(\alpha)}} = 156 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$T = 85,00 \text{ K} \quad RT \log \frac{P^{(\infty)}}{P_{(g)}^{(\alpha)}} = 162 \text{ cal.mol}^{-1}$$

TABLEAU V.7
NO sur CoCl_2 , transition $\alpha \longrightarrow \beta$.

T (K)	$\frac{10\,000}{T}$	$P_{\text{exp.}}$ (torr)	$P_{\text{corr.}}$ (torr)	$\log_{10} P_{\text{corr.}}$	$\log_{10} P_{\text{calc.}}$	$P_{\text{calculée}}$ (torr)
86,34	115,82	0,6353	0,6441	- 0,1910	- 0,1919	0,6429
83,92	119,16	0,2999	0,3022	- 0,5198	- 0,5191	0,3026
83,06	120,39	0,2280	0,2285	- 0,6411	- 0,6400	0,2291
80,84	123,70	0,1119	0,1089	- 0,9630	- 0,9639	0,1087

$$\langle T \rangle = 83,5 \text{ K}$$

$$R \log p_{(\alpha)}^{(\beta)} (\text{torr}) = - \frac{4\,483,1}{T} + 51,050$$

$$\text{Ecart type : } \delta(4\,483,1) = 10,5 \quad \delta(51,050) = 0,12$$

Température de disparition de cette marche : 111 K.

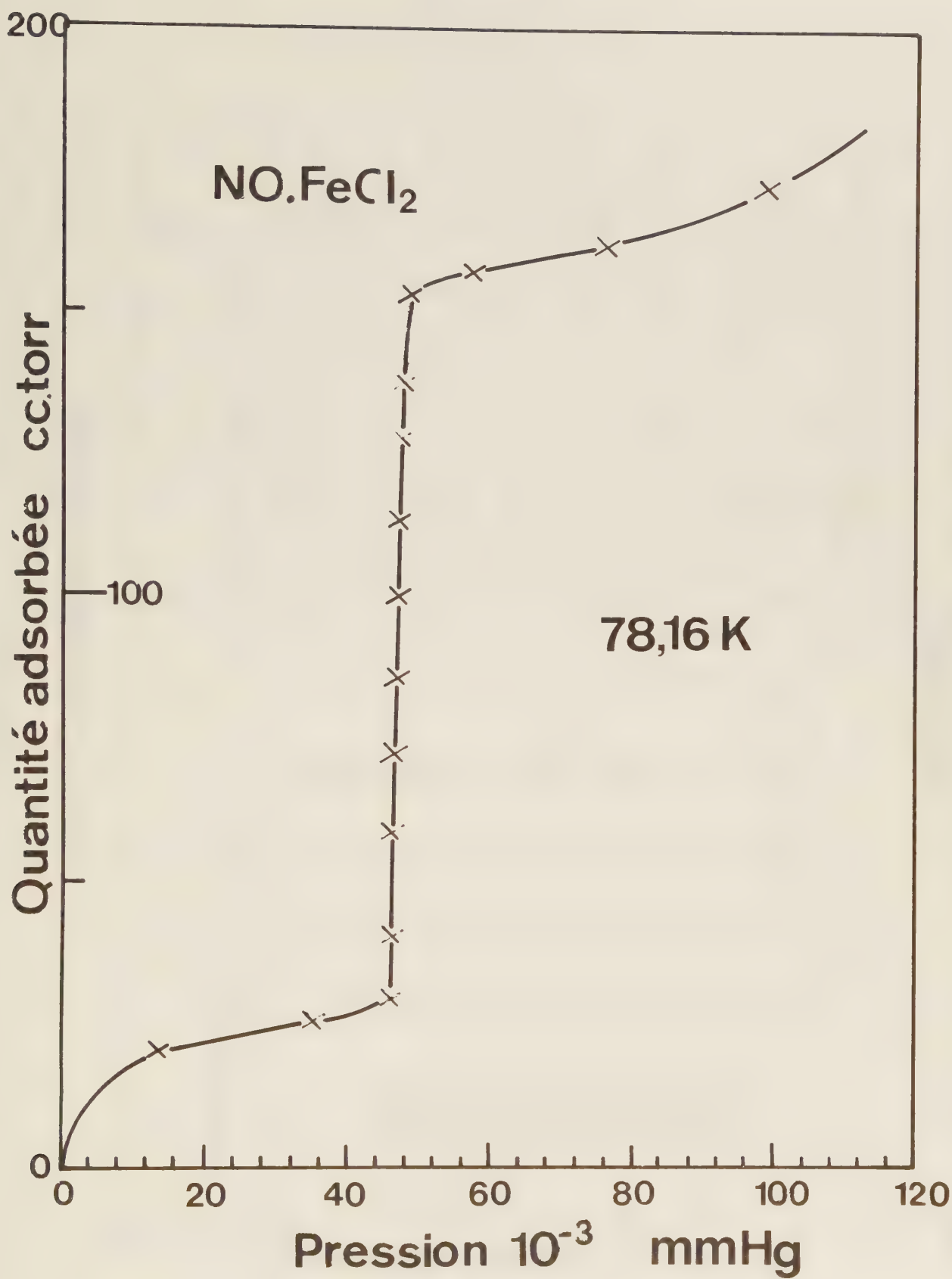


Figure V.8

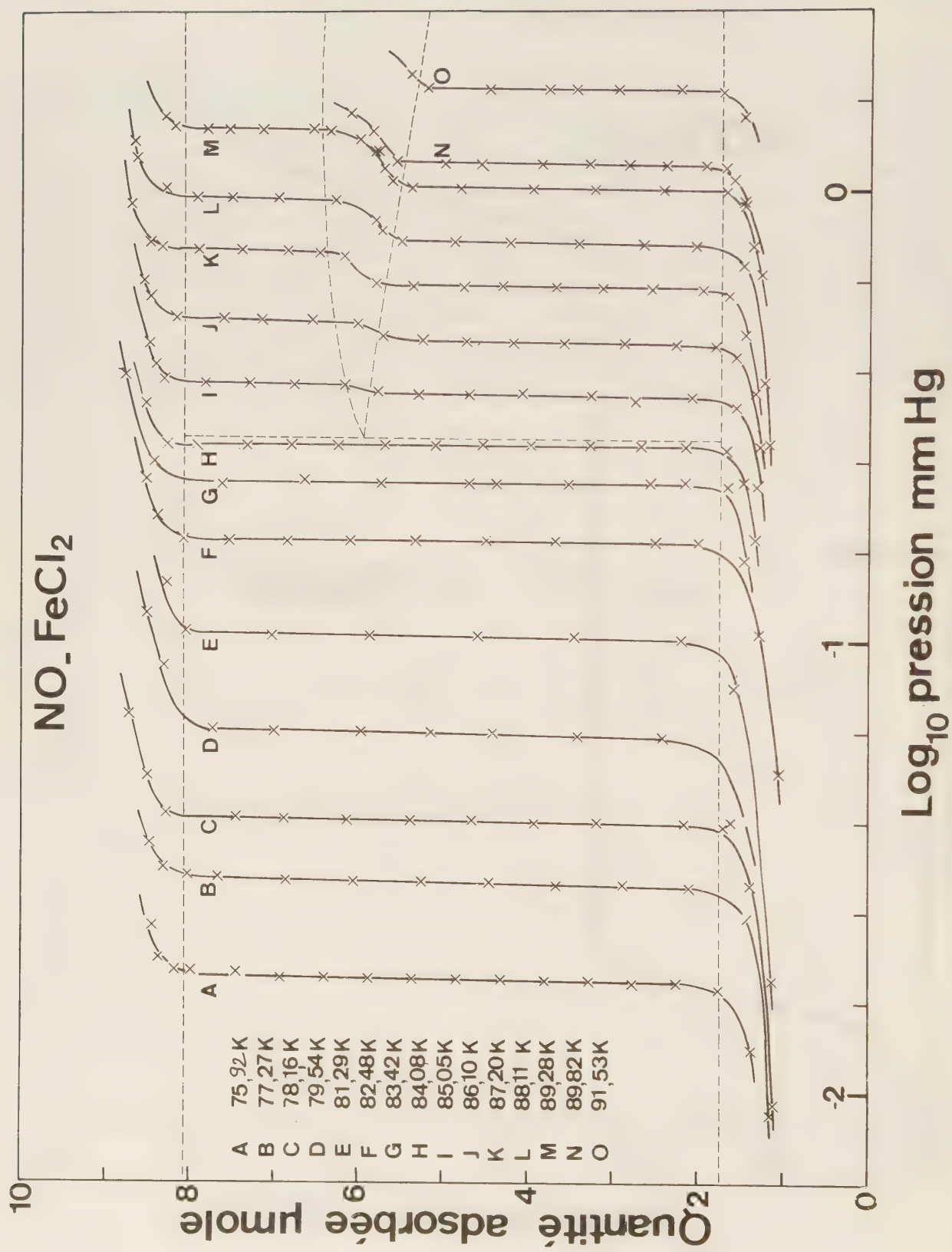


Figure V.9

TABLEAU V.8

NO sur FeCl_2 , transition $g \longrightarrow \beta$.

T (K)	$\frac{10\,000}{T}$	$P_{\text{exp.}}$ (torr)	$P_{\text{corr.}}$ (torr)	$\log_{10} P_{\text{corr.}}$	$\log_{10} P_{\text{calc.}}$	$P_{\text{calculée}}$ (torr)
75,92	131,71	0,02339	0,01873	- 1,7274	- 1,7253	0,01882
77,27	129,42	0,03581	0,03074	- 1,5123	- 1,5142	0,03061
78,16	127,94	0,04690	0,04187	- 1,3781	- 1,3790	0,04179
79,54 ⁺	125,72	0,06966	0,06519			0,06673
81,29 ⁺	123,02	0,1091	0,1060			0,1182
82,48	121,24	0,1731	0,1721	- 0,7642	- 0,7641	0,1721
83,42	119,88	0,2295	0,2301	- 0,6382	- 0,6388	0,2297
84,08	118,93	0,2778	0,2795	- 0,5535	- 0,5525	0,2802

$$\langle T \rangle = 80,2 \text{ K}$$

$$R \log p_{(g)}^{(\beta)} (\text{torr}) = - \frac{4\,198,3}{T} + 47,403$$

$$\text{Ecart type : } \quad \zeta(4\,131,7) = 6 \quad \zeta(46,593) = 0,07$$

$$\tilde{s}^{(\beta)} - s^{(\infty)} = 6,364 - 7,225 = - 0,86 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$u^{(\infty)} - \tilde{u}^{(\beta)} = 3\,398,2 + 3\,610,9 = 212,7 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$T = 80,20 \text{ K} \quad RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p_{(g)}^{(\beta)}} = 142 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$T = 82,00 \text{ K} \quad RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p_{(g)}^{(\beta)}} = 140 \text{ cal.mol}^{-1}$$

+ Ces deux points s'écartant notablement de la droite de régression, il n'en a pas été tenu compte dans les calculs (car mesurés avec un thermomètre différent).

TABLEAU V.9
NO sur FeCl_2 , transition $g \rightarrow \alpha$

T (K)	$\frac{10\,000}{T}$	$P_{\text{exp.}}$ (torr)	$P_{\text{corr.}}$ (torr)	$\log_{10} P_{\text{corr.}}$	$\log_{10} P_{\text{calc.}}$	$P_{\text{calculée}}$ (torr)
91,53	109,35	1,690	1,717	0,2346	0,2383	1,731
89,82	111,33	1,160	1,178	0,0711	0,0691	1,172
89,28	112,01	1,021	1,036	0,0156	0,0143	1,033
88,11	113,50	0,7759	0,7872	- 0,1039	- 0,1067	0,7821
87,20	114,68	0,6184	0,6269	- 0,2028	- 0,2031	0,6265
86,10	116,15	0,4687	0,4745	- 0,3238	- 0,3223	0,4761
85,05	117,58	0,35925	0,3628	- 0,4403	- 0,4390	0,3639

$$\langle T \rangle = 88,15 \text{ K}$$

$$R \log p_{(g)}^{(\alpha)} (\text{torr}) = - \frac{3\,723,0}{T} + 41,765$$

$$\text{Ecart type : } \delta(3\,723,0) = 16 \quad \delta(41,765) = 0,18$$

$$\tilde{s}^{(\alpha)} - \tilde{s}^{(\infty)} = 12,737 - 7,936 = 4,80 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\tilde{u}^{(\infty)} - \tilde{u}^{(\alpha)} = - 3\,338,4 + 3\,073,9 = - 264,5 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$T = 88,15 \text{ K} \quad RT \log \frac{p_{(g)}^{(\infty)}}{p_{(g)}^{(\alpha)}} = 158 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$T = 85,00 \text{ K} \quad RT \log \frac{p_{(g)}^{(\infty)}}{p_{(g)}^{(\alpha)}} = 142 \text{ cal.mol}^{-1}$$

TABLEAU V.10

NO sur FeCl_2 , transition $\alpha \longrightarrow \beta$.

T (K)	$\frac{10\,000}{T}$	$p_{\text{exp.}}$ (torr)	$p_{\text{corr.}}$ (torr)	$\log_{10} p_{\text{corr.}}$	$\log_{10} p_{\text{exp.}}$	$p_{\text{calculée}}$ (torr)
89,28	112,01	1,384	1,4055	0,1478	0,1473	1,4037
88,11	113,49	0,97185	0,9865	- 0,0059	- 0,0043	0,9903
87,20	114,68	0,7425	0,7532	- 0,1231	- 0,1249	0,75005
86,10	116,14	0,5236	0,5304	- 0,2754	- 0,2742	0,5319
85,05	117,58	0,3765	0,3804	- 0,4197	- 0,4202	0,3800

$$\langle T \rangle = 87,15 \text{ K}$$

$$R \log p_{(\alpha)}^{(\beta)} \text{ (torr)} = - \frac{4\,658,4}{T} + 52,885$$

$$\text{Ecart type : } \Delta(4\,658,4) = 17 \quad \Delta(52,885) = 0,20$$

Température de disparition de cette marche : 106,5 K.

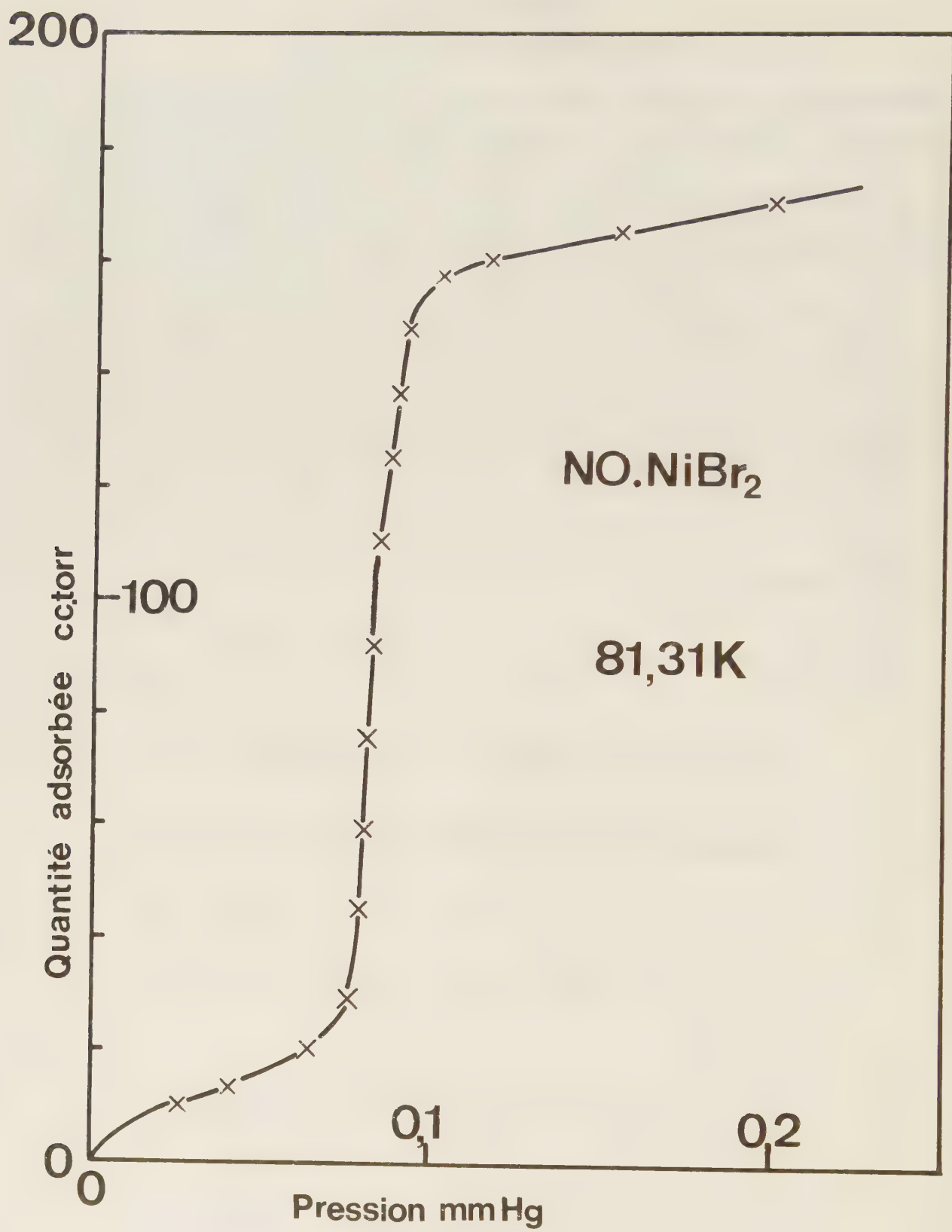


Figure V.10

NO-NiBr₂

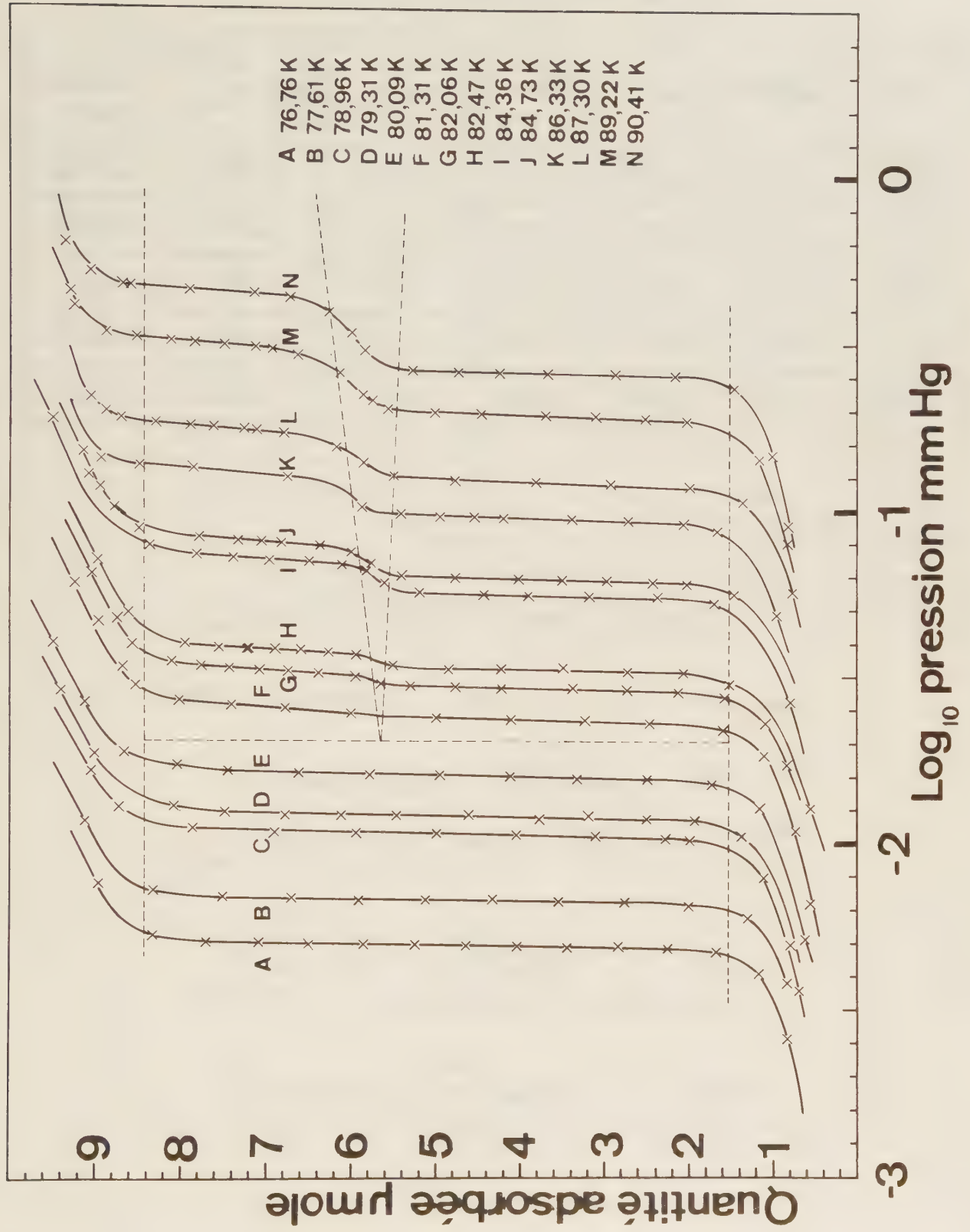


Figure V.11

TABLEAU V.11
NO sur NiBr_2 , transition $g \longrightarrow \beta$.

T (K)	$\frac{10\,000}{T}$	$p_{\text{exp.}}$ (torr)	$p_{\text{corr.}}$ (torr)	$\log_{10} p_{\text{corr.}}$	$\log_{10} p_{\text{calc.}}$	$p_{\text{calculée}}$ (torr)
76,76	130,28	0,02109	0,01663	- 1,7792	- 1,7781	0,01667
77,61	128,84	0,027685	0,02284	- 1,6413	- 1,6458	0,02260
78,96	126,65	0,04080	0,03575	- 1,4467	- 1,4416	0,03617
79,31	126,09	0,04555	0,04053	- 1,3922	- 1,3898	0,04076
80,09	124,86	0,05824	0,05347	- 1,2719	- 1,2760	0,05297

$$\langle T \rangle = 78,55 \text{ K}$$

$$R \log p_{(g)}^{(\beta)} (\text{torr}) = - \frac{4\,241,5}{T} + 47,124$$

$$\text{Ecart type : } \sigma(4\,241,5) = 50 \quad \sigma(47,124) = 0,64$$

$$\tilde{s}^{(\beta)} - s^{(\infty)} = 6,481 - 7,076 = - 0,59 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$u^{(\infty)} - \tilde{u}^{(\beta)} = - 3\,410,1 + 3\,666,9 = 257 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$T = 78,55 \text{ K} \quad RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p_{(g)}^{(\beta)}} = 204 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$T = 82,00 \text{ K} \quad RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p_{(g)}^{(\beta)}} = 205 \text{ cal.mol}^{-1}$$

TABLEAU V.12

NO sur NiBr_2 , transition $g \longrightarrow \alpha$.

T (K)	$\frac{10\,000}{T}$	$P_{\text{exp.}}$ (torr)	$P_{\text{corr.}}$ (torr)	$\log_{10} P_{\text{corr.}}$	$\log_{10} P_{\text{calc.}}$	$P_{\text{calculée}}$ (torr)
90,41	110,61	0,8402	0,8526	- 0,0692	- 0,0692	0,8526
89,22	112,08	0,6337	0,6425	- 0,1921	- 0,1924	0,6421
87,30	114,55	0,3970	0,4013	- 0,3965	- 0,3981	0,3998
86,33	115,83	0,3092	0,3117	- 0,5063	- 0,5055	0,3122
84,73	118,02	0,2048	0,2047	- 0,68885	- 0,6881	0,2051
84,36	118,54	0,1850	0,1844	- 0,7343	- 0,7313	0,1857
82,47	121,26	0,11285	0,1099	- 0,9590	- 0,9580	0,1101
82,06	121,86	0,1029	0,09961	- 1,0017	- 1,0086	0,09804
81,31	122,99	0,08241	0,07840	- 1,1057	- 1,1024	0,07899

$$\langle T \rangle = 85,35 \text{ K}.$$

$$R \log p_{(g)}^{(\alpha)} (\text{torr}) = -\frac{3\,819,3}{T} + 41,927$$

$$\text{Ecart type : } \delta(3\,819,3) = 12 \quad \delta(41,927) = 0,14$$

$$\tilde{s}^{(\alpha)} - s^{(\infty)} = 12,324 - 7,688 = 4,64 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$u^{(\infty)} - \tilde{u}^{(\alpha)} = -3\,360,0 + 3\,191,9 = -168 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$T = 85,35 \text{ K} \quad RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p_{(g)}^{(\alpha)}} = 226 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$T = 85,00 \text{ K} \quad RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p_{(g)}^{(\alpha)}} = 225 \text{ cal.mol}^{-1}$$

TABLEAU V.13

NO sur NiBr_2 , transition $\alpha \longrightarrow \beta$

T (K)	$\frac{10\,000}{T}$	$P_{\text{exp.}}$ (torr)	$P_{\text{corr.}}$ (torr)	$\log_{10} P_{\text{corr.}}$	$\log_{10} P_{\text{calc.}}$	$P_{\text{calculée}}$ (torr)
90,41	110,61	1,382	1,403	0,1472	0,1412	1,384
89,22	112,08	0,9647	0,9792	- 0,0091	- 0,0045	0,9896
87,28	114,57	0,5503	0,5576	- 0,2537	- 0,2507	0,5615
86,33	115,83	0,4127	0,4174	- 0,3795	- 0,3752	0,4215
84,73	118,02	0,2567	0,2579	- 0,5885	- 0,5913	0,2562
84,36	118,54	0,2287	0,2292	- 0,6397	- 0,6425	0,2278
82,47	121,26	0,1261	0,1236	- 0,9080	- 0,9109	0,1228
82,06	121,86	0,1100	0,10695	- 0,9708	- 0,9707	0,1070
81,31	122,99	0,08622	0,08233	- 1,0844	- 1,0818	0,08284

$$\langle T \rangle = 85,35 \text{ K}$$

$$R \log p_{(\alpha)}^{(\beta)} (\text{torr}) = - \frac{4\,521,1}{T} + 50,652$$

$$\text{Ecart type : } \angle (4\,521,1) = 15 \qquad \angle (50,652) = 0,18$$

Température de disparition de cette marche : 132 K.

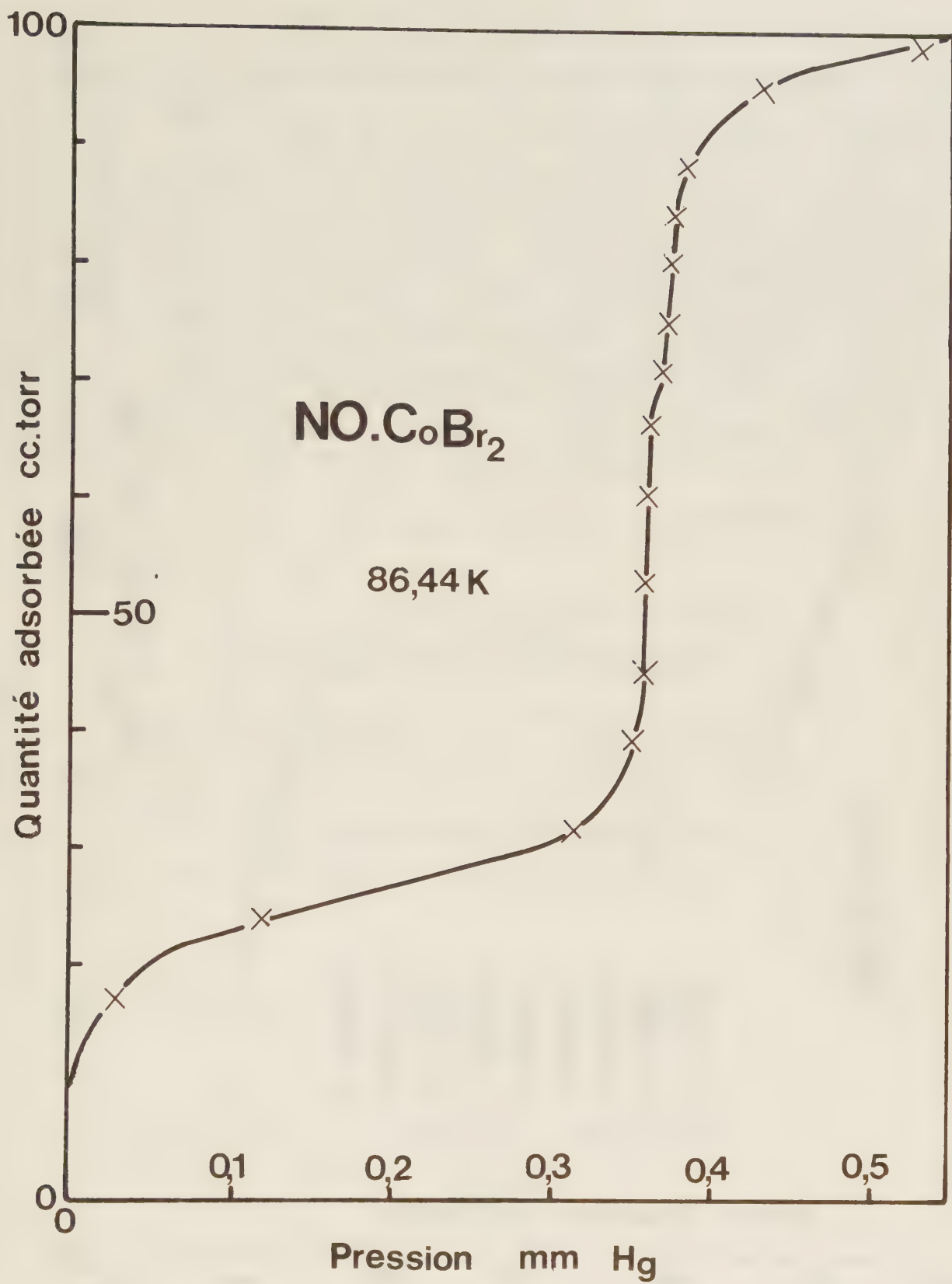


Figure V.12

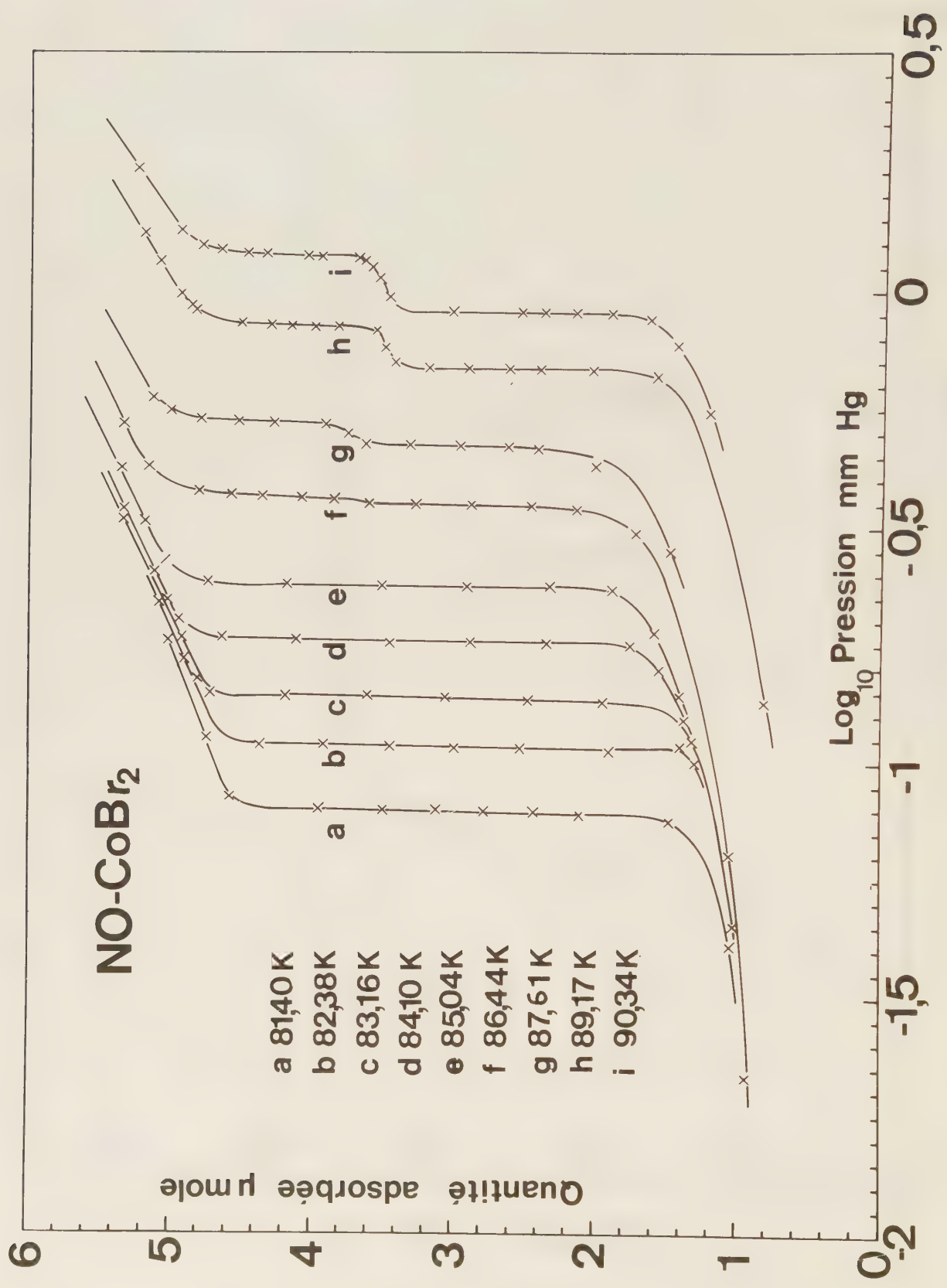


Figure V.13

TABLEAU V.14

NO sur CoBr_2 , transition $g \rightarrow \beta$.

T (K)	$\frac{10\,000}{T}$	$P_{\text{exp.}}$ (torr)	$P_{\text{corr.}}$ (torr)	$\log_{10} P_{\text{corr.}}$	$\log_{10} P_{\text{calc.}}$	$P_{\text{calculée}}$ (torr)
81,40	122,85	0,08561	0,08171	- 1,0877	- 1,0866	0,08193
82,38	121,39	0,1142	0,1113	- 0,9535	- 0,9547	0,1110
83,16	120,25	0,1431	0,1412	- 0,8517	- 0,8517	0,1407
84,10	118,91	0,1865	0,1859	- 0,7307	- 0,7303	0,1861
85,04	117,59	0,2434	0,2443	- 0,6121	- 0,6115	0,2446

$$\langle T \rangle = 83,2 \text{ K}$$

$$R \log p_{(g)}^{(\beta)} (\text{torr}) = - \frac{4\,133,5}{T} + 45,806$$

$$\text{Ecart type : } \sigma(4\,133,5) = 14 \quad \sigma(45,806) = 0,17$$

$$\zeta^{(\beta)} - \zeta^{(\infty)} = 8,247 - 7,496 = 0,75 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$u^{(\infty)} - \bar{u}^{(\beta)} = -3\,376,3 + 3\,522,8 = 147 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$T = 83,20 \text{ K} \quad RT \log \frac{P_{(\infty)}}{P_{(\beta)} P_{(g)}} = 208 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$T = 82,00 \text{ K} \quad RT \log \frac{P_{(\infty)}}{P_{(\beta)} P_{(g)}} = 207 \text{ cal.mol}^{-1}$$

TABLEAU V.15
NO sur CoBr_2 , transition $g \longrightarrow \alpha$.

T (K)	$\frac{10\,000}{T}$	$P_{\text{exp.}}$ (torr)	$P_{\text{corr.}}$ (torr)	$\log_{10} P_{\text{corr.}}$	$\log_{10} P_{\text{calc.}}$	$P_{\text{calculée}}$ (torr)
86,44	115,69	0,3584	0,36195	- 0,44135	- 0,4424	0,3611
87,61	114,14	0,4759	0,4818	- 0,31715	- 0,3160	0,4831
89,17	112,15	0,6928	0,7027	- 0,1532	- 0,1526	0,7037
90,34	110,69	0,9133	0,9270	- 0,0329	- 0,0338	0,9252

$$\langle T \rangle = 88,4 \text{ K}$$

$$R \log p_{(g)}^{(\alpha)} (\text{torr}) = - \frac{3\,743,85}{T} + 41,289$$

$$\text{Ecart type : } \zeta(3\,743,85) = 16 \quad \zeta(41,289) = 0,18$$

$$\tilde{s}^{(\alpha)} - \tilde{s}^{(\infty)} = 13,235 - 7,958 = 5,28 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\tilde{u}^{(\infty)} - \tilde{u}^{(\alpha)} = - 3\,336,5 + 3\,092,8 = - 248 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$T = 88,40 \text{ K} \quad RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p_{(g)}^{(\alpha)}} = 222 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$T = 85,00 \text{ K} \quad RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p_{(g)}^{(\alpha)}} = 204 \text{ cal.mol}^{-1}$$

TABLEAU V.16

NO sur CoBr_2 , transition $\alpha \rightarrow \beta$

T (K)	$\frac{10\,000}{T}$	$p_{\text{exp.}}$ (torr)	$p_{\text{corr.}}$ (torr)	$\log_{10} p_{\text{corr.}}$	$\log_{10} p_{\text{calc.}}$	$p_{\text{calculée}}$ (torr)
86,44	115,69	0,3683	0,3721	- 0,42935	- 0,4293	0,3721
87,61	114,14	0,5294	0,5363	- 0,2706	- 0,2705	0,5364
89,17	112,15	0,8487	0,86125	- 0,0649	- 0,0651	0,8608
90,34	110,69	1,195	1,214	- 0,0841	0,0842	1,214

$$\langle T \rangle = 88,4 \text{ K}$$

$$R \log p_{(\alpha)}^{(\beta)} (\text{torr}) = - \frac{4\,706,4}{T} + 52,482$$

$$\text{Ecart type : } \sigma(4\,706,4) = 3 \quad \sigma(52,482) = 0,03$$

Température de disparition de la marche : 122 K.

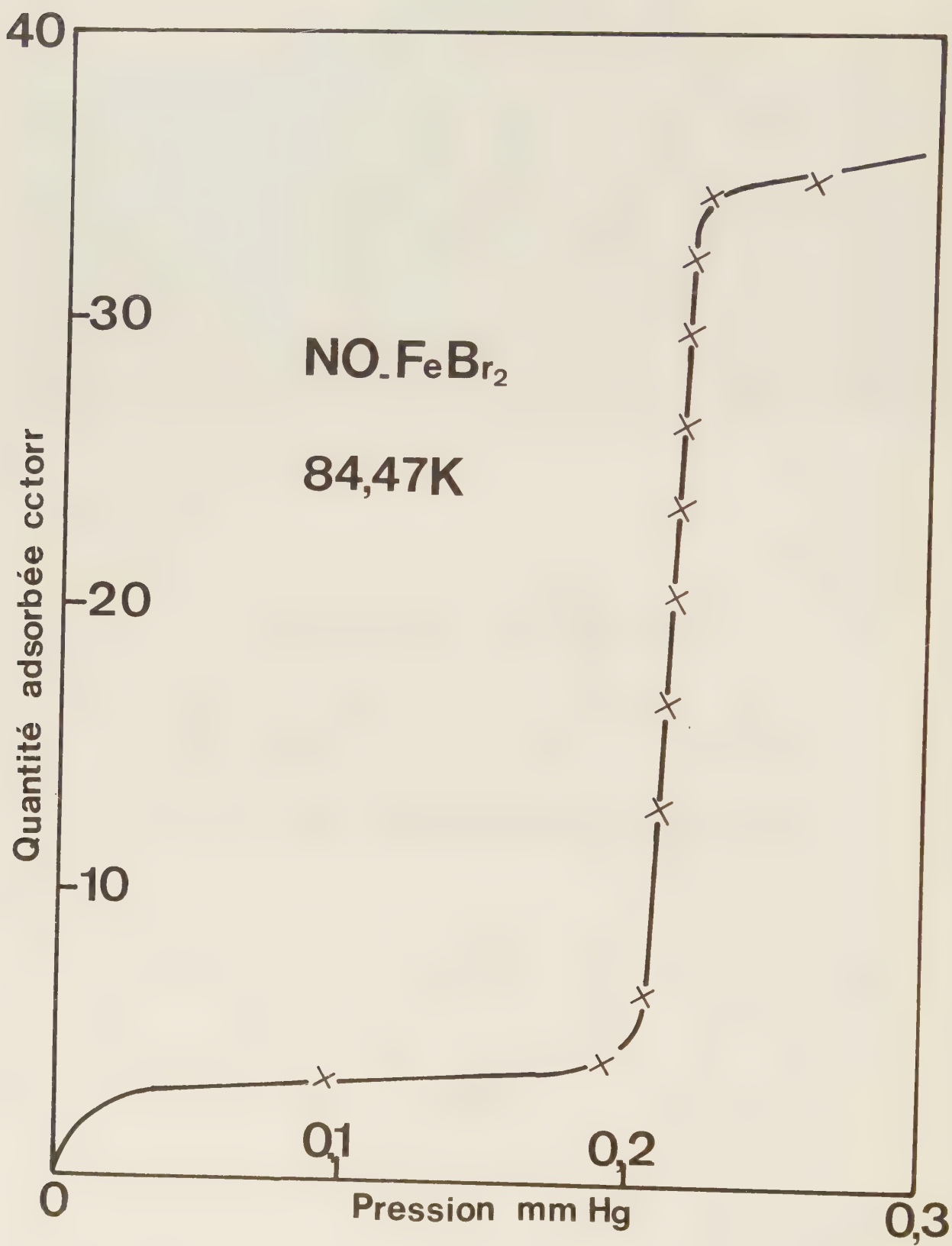


Figure V.14

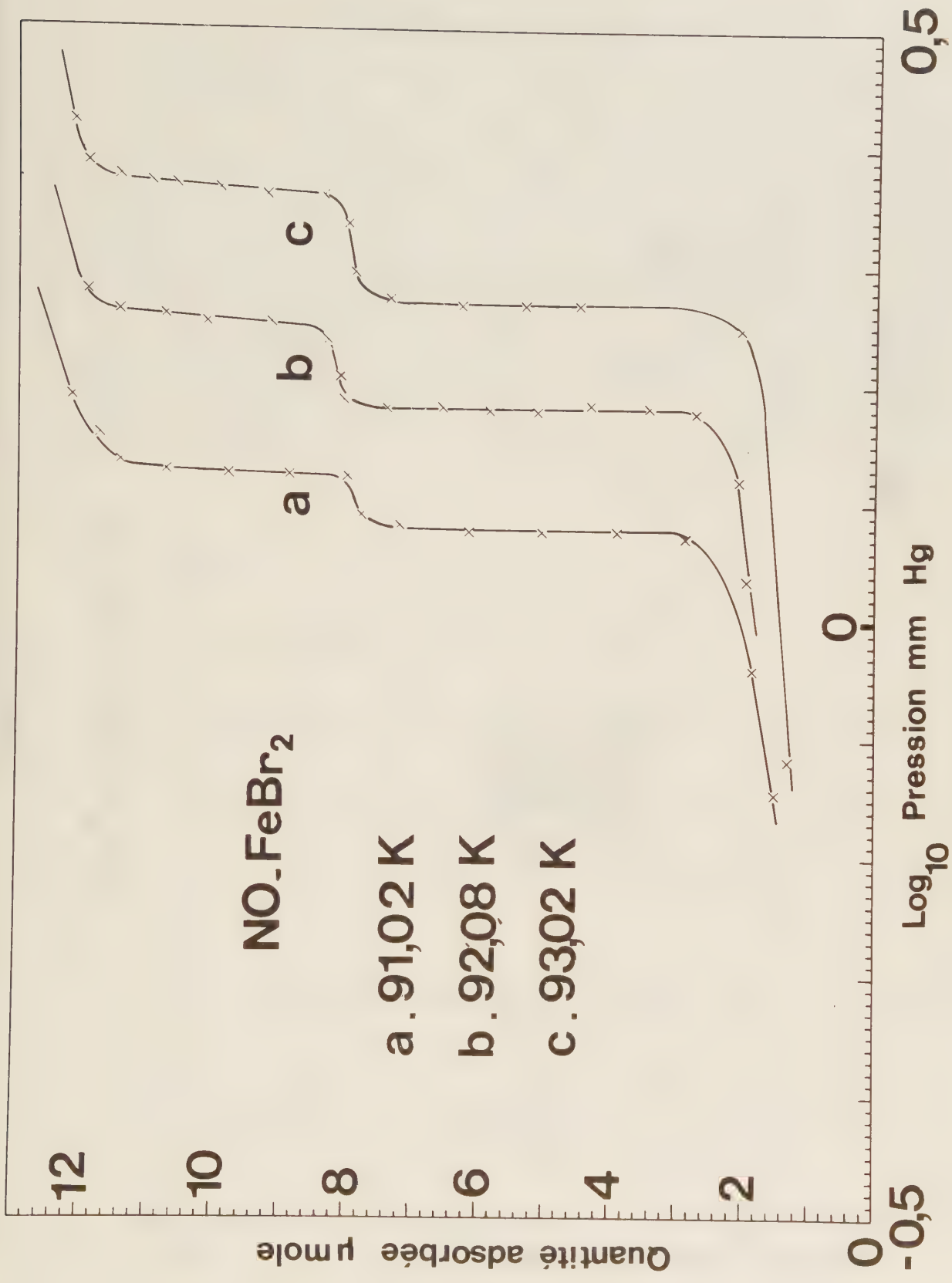


Figure V.15

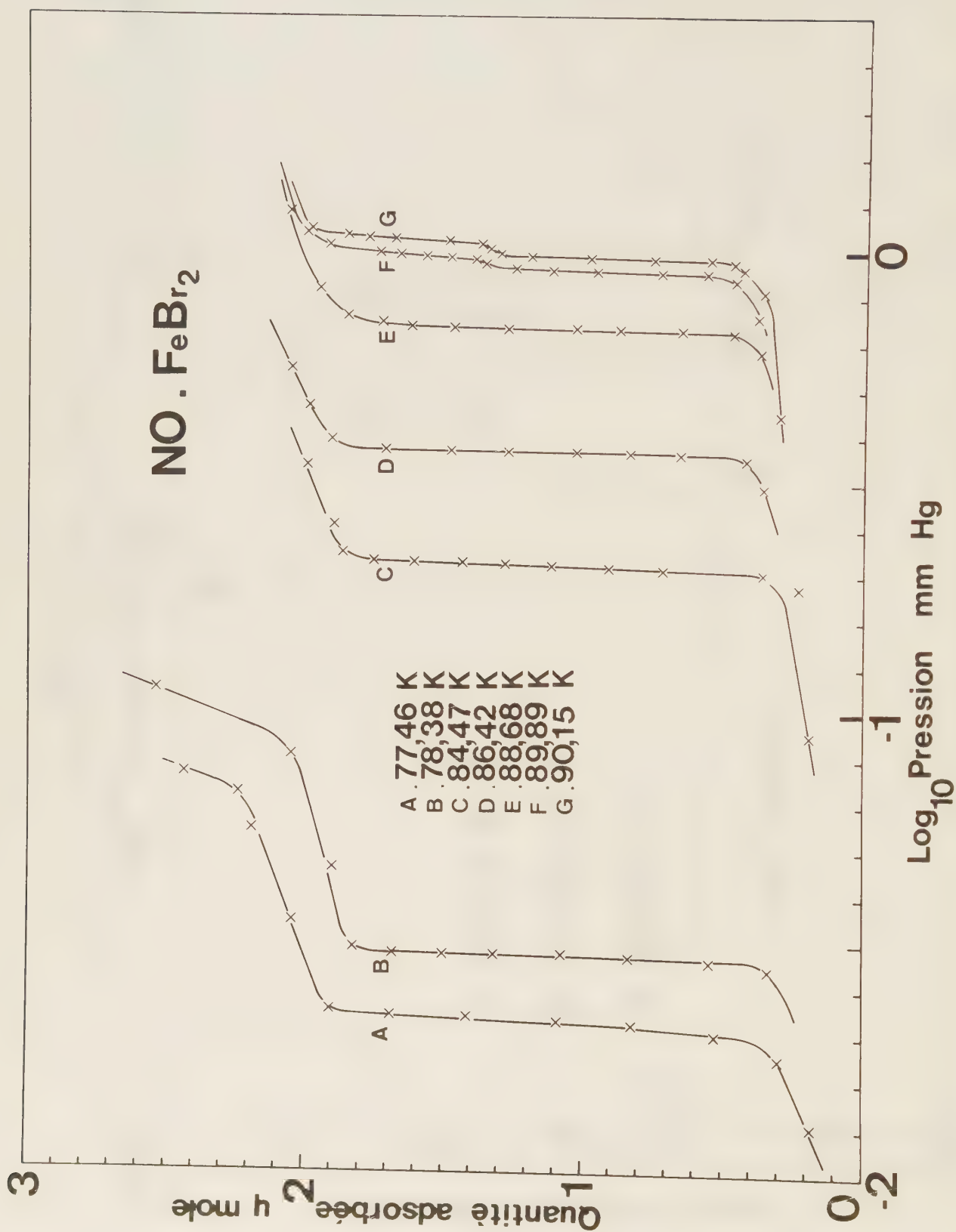


Figure V.16

TABLEAU V.17
NO sur FeBr_2 , transition $g \longrightarrow \beta$

T (K)	$\frac{10\,000}{T}$	$P_{\text{exp.}}$ (torr)	$P_{\text{corr.}}$ (torr)	$\log_{10} P_{\text{corr.}}$	$\log_{10} P_{\text{calc.}}$	$P_{\text{calculée}}$ (torr)
77,46	129,10	0,02740	0,02256	- 1,6467	- 1,6464	0,02257
78,38	127,58	0,03602	0,03098	- 1,5089	- 1,5083	0,03102
84,47	118,38	0,2143	0,2145	- 0,6686	- 0,6701	0,2137
86,42	115,71	0,3717	0,3755	- 0,4254	- 0,4267	0,3744
88,68	112,76	0,6829	0,6920	- 0,1599	- 0,1579	0,6951

$$\langle T \rangle = 83,1 \text{ K}$$

$$R \log p_{(g)}^{(\beta)} (\text{torr}) = - \frac{4\,170,1}{T} + 46,300$$

$$\text{Ecart type : } \zeta(4\,170,1) = 5 \quad \zeta(46,300) = 0,06$$

$$\bar{s}^{(\beta)} - \bar{s}^{(\infty)} = 7,742 - 7,487 = 0,26 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\bar{u}^{(\infty)} - \bar{u}^{(\beta)} = - 3\,376,9 + 3\,560,2 = 183 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$T = 83,10 \text{ K} \quad RT \log \frac{p_{(g)}^{(\infty)}}{p_{(g)}^{(\beta)}} = 203 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$T = 82,00 \text{ K} \quad RT \log \frac{p_{(g)}^{(\infty)}}{p_{(g)}^{(\beta)}} = 204 \text{ cal.mol}^{-1}$$

TABLEAU V.18
NO sur FeBr_2 , transition $g \longrightarrow \alpha$.

T (K)	$\frac{10\,000}{T}$	$P_{\text{exp.}}$ (torr)	$P_{\text{corr.}}$ (torr)	$\log_{10} P_{\text{corr.}}$	$\log_{10} P_{\text{calc.}}$	$P_{\text{calculée}}$ (torr)
89,89	111,25	0,9087	0,9223	- 0,0351	- 0,0323	0,9284
90,13	110,95	0,9703	0,9849	- 0,0066	- 0,0077	0,9823
91,02	109,87	1,195	1,213	0,0840	0,0822	1,208
92,08	108,60	1,522	1,546	0,1891	0,1870	1,538
93,02	107,50	1,857	1,886	0,2756	0,2779	1,896

$$\langle T \rangle = 91,2 \text{ K}$$

$$R \log p_{(g)}^{(\alpha)} (\text{torr}) = - \frac{3\,791,7}{T} + 42,035$$

$$\text{Ecart type : } \zeta(3\,791,7) = 40 \quad \zeta(42,035) = 0,44$$

$$\tilde{s}^{(\alpha)} - s^{(\infty)} = 12,731 - 8,203 = 4,53 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$u^{(\infty)} - \tilde{u}^{(\alpha)} = -3\,314,5 + 3\,118,8 = -196 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$T = 91,20 \text{ K} \quad RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p_{(g)}^{(\alpha)}} = 217 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$T = 85,00 \text{ K} \quad RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p_{(g)}^{(\alpha)}} = 188 \text{ cal.mol}^{-1}$$

TABLEAU V.19
NO sur FeBr_2 , transition $\alpha \rightarrow \beta$.

T (K)	$\frac{10\,000}{T}$	$P_{\text{exp.}}$ (torr)	$P_{\text{corr.}}$ (torr)	$\log_{10} P_{\text{corr.}}$	$\log_{10} P_{\text{calc.}}$	$P_{\text{calculée}}$ (torr)
89,89	111,25	0,9710	0,9856	- 0,0063	- 0,0063	0,9855
90,17	110,93	1,053	1,069	0,0290	0,0285	1,068
91,02	109,87	1,334	1,355	0,1318	0,1328	1,358
92,08	108,60	1,793	1,821	0,2604	0,2601	1,820
93,02	107,50	2,312	2,349	0,3708	0,3707	2,348

$$\langle T \rangle = 91,2 \text{ K}$$

$$R \log p_{(\alpha)}^{(\beta)} (\text{torr}) = - \frac{4\,608,5}{T} + 51,242$$

$$\text{Ecart type : } \angle (4\,608,5) = 9 \qquad \angle (51,242) = 0,10$$

Température de disparition de cette marche : 134 K.

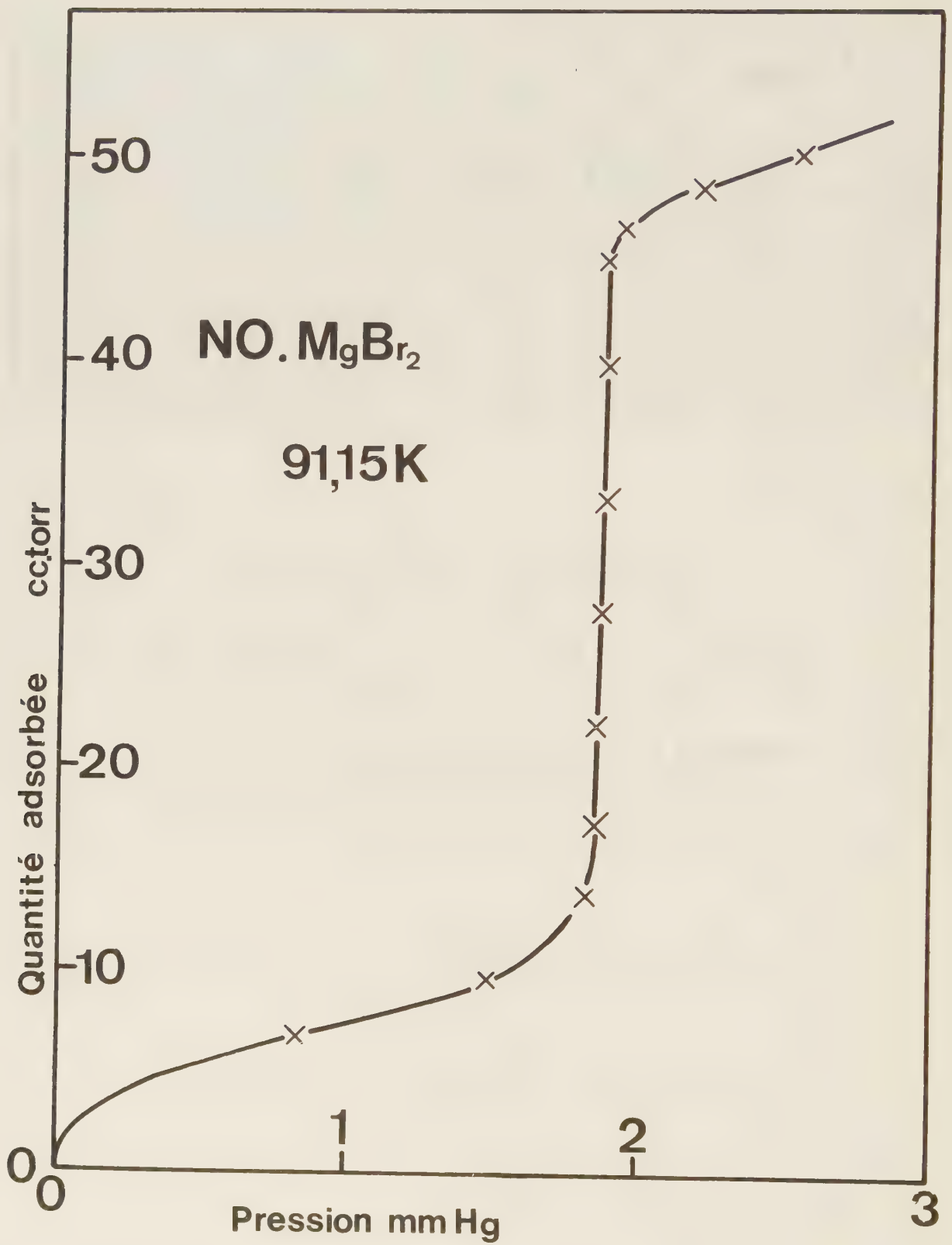


Figure V.17

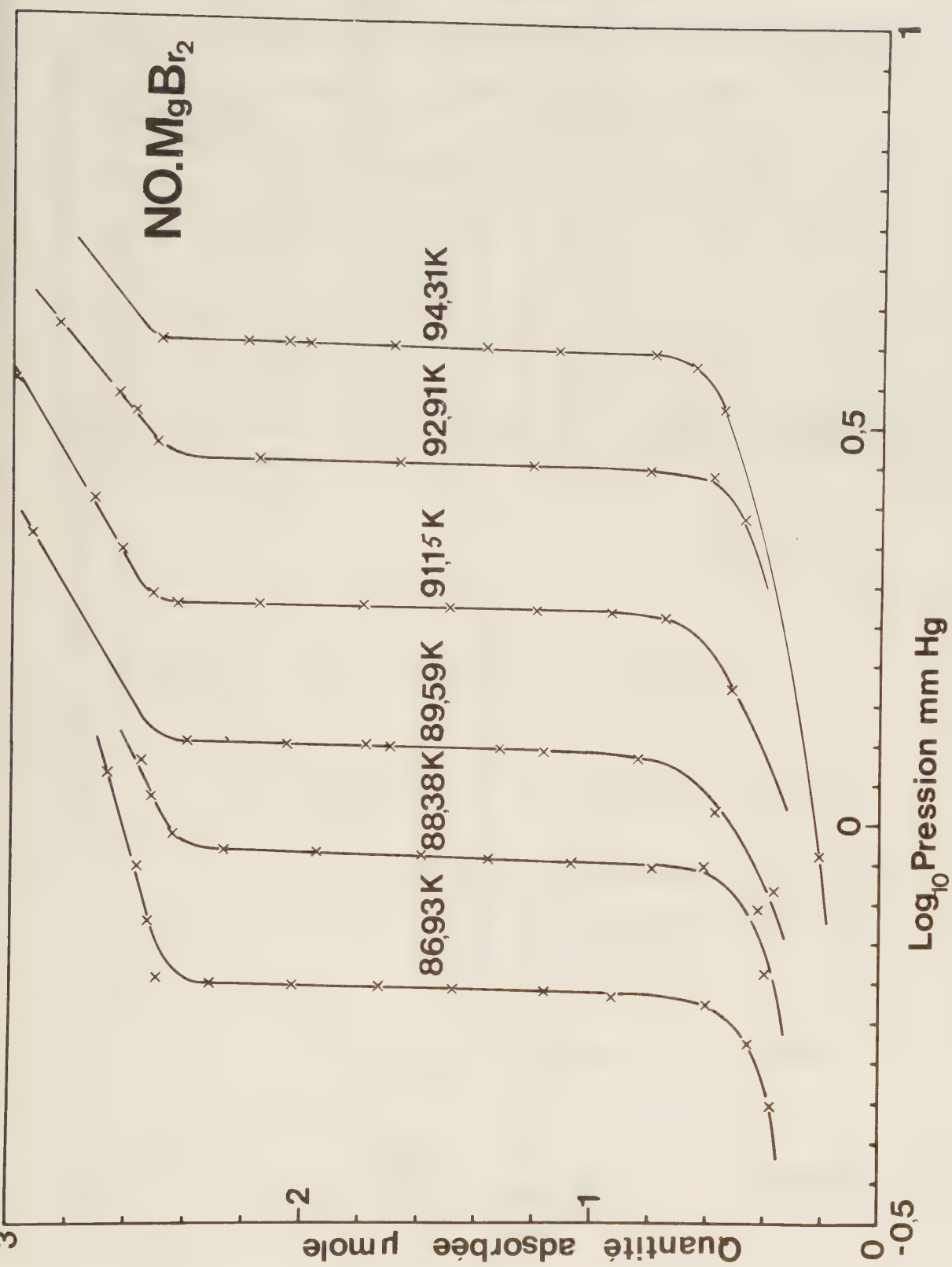


Figure V.18

TABLEAU V.20
NO sur MgBr_2 , transition $g \longrightarrow \beta$.

T (K)	$\frac{10\,000}{T}$	$P_{\text{exp.}}$ (torr)	$P_{\text{corr.}}$ (torr)	$\log_{10} P_{\text{corr.}}$	$\log_{10} P_{\text{calc.}}$	$P_{\text{calculée}}$ (torr)
94,31	106,03	3,956	4,0195	0,6029	0,6029	4,008
92,91	107,63	2,825	2,870	0,4596	0,4592	2,882
91,15	109,77	1,857	1,886	0,2733	0,2732	1,876
89,59	111,62	1,238	1,257	0,1020	0,1021	1,265
88,38	113,15	0,9068	0,9203	- 0,03505	- 0,0350	0,9225
86,93	115,04	0,6187	0,6273	- 0,2043	- 0,2043	0,6248

$$\langle T \rangle = 90,5 \text{ K}$$

$$R \log p_{(g)}^{(\beta)} (\text{torr}) = - \frac{4\,103,3}{T} + 46,268$$

$$\text{Ecart type : } \angle (4\,103,3) = 14 \quad \angle (46,268) = 0,15$$

$$\tilde{s}^{(\beta)} - \tilde{s}^{(\infty)} = 8,438 - 8,142 = 0,30 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\tilde{u}^{(\infty)} - \tilde{u}^{(\beta)} = - 3\,320,0 + 3\,435,9 = 116 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$T = 90,50 \text{ K} \quad R \log \frac{p^{(\infty)}}{p_{(g)}^{(\beta)}} = 142 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$T = 82,00 \text{ K} \quad R \log \frac{p^{(\infty)}}{p_{(g)}^{(\beta)}} = 138 \text{ cal.mol}^{-1}$$

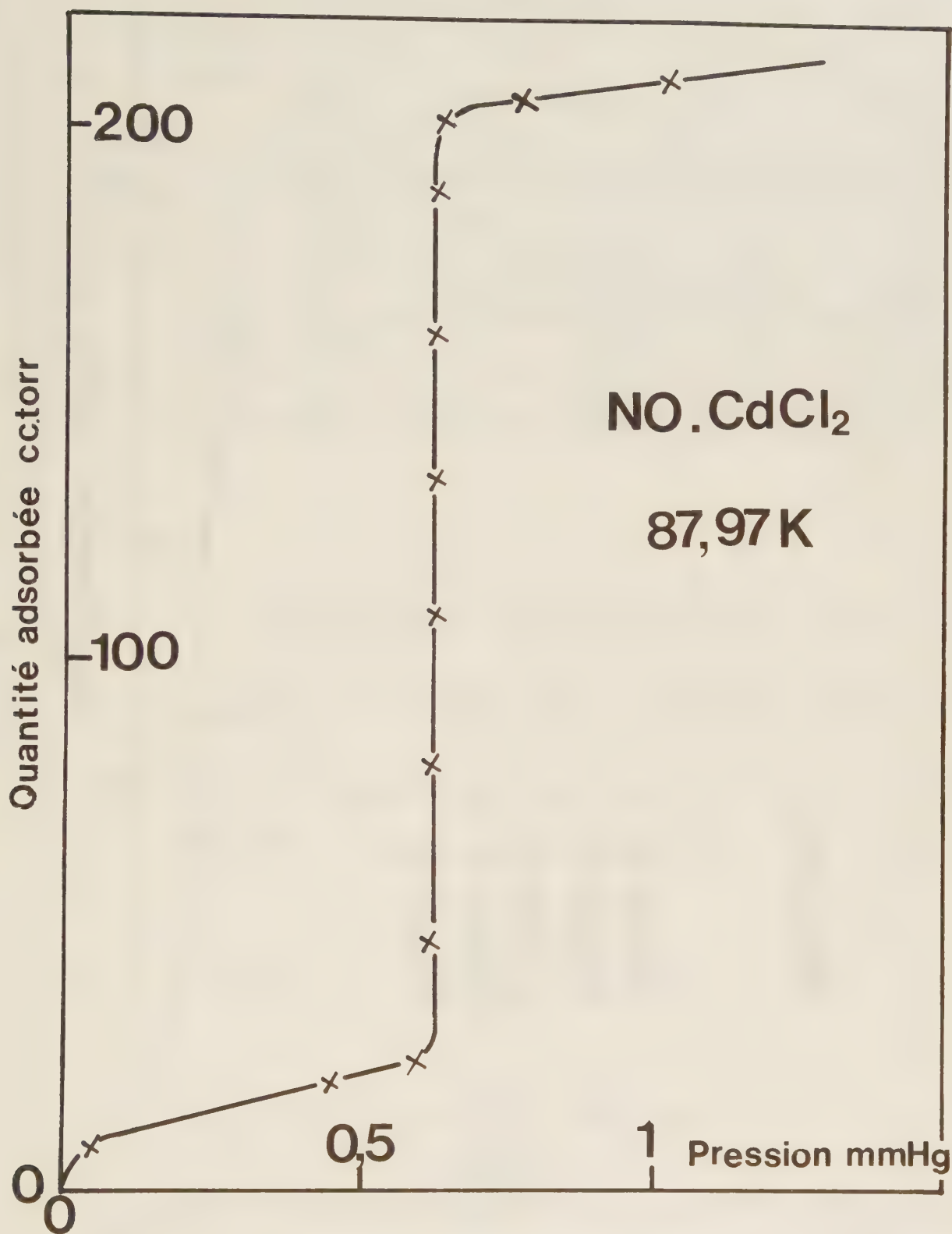


Figure V.19

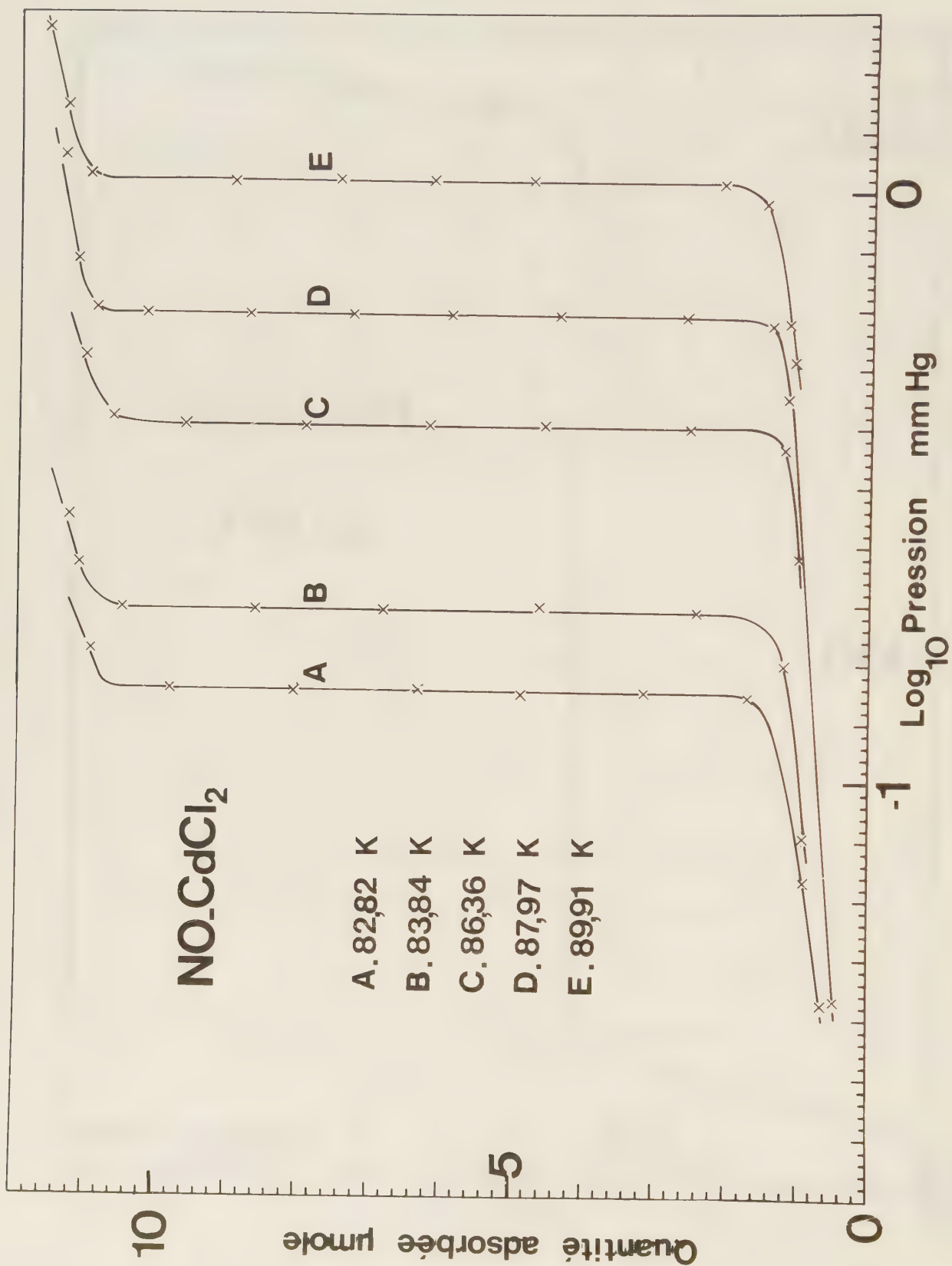


Figure V.20

TABLEAU V.21

NO sur CdCl_2 , transition $g \rightarrow \beta$.

T (K)	$\frac{10\,000}{T}$	$P_{\text{exp.}}$ (torr)	$P_{\text{corr.}}$ (torr)	$\log_{10} P_{\text{corr.}}$	$\log_{10} P_{\text{calc.}}$	$P_{\text{calculée}}$ (torr)
82,82	120,74	0,1467	0,1449	- 0,8390	- 0,8371	0,1455
83,84	119,27	0,1995	0,1993	- 0,7006	- 0,7040	0,1977
86,36	115,79	0,4041	0,4086	- 0,3887	- 0,3885	0,4088
87,97	113,68	0,6223	0,6309	- 0,2000	- 0,1964	0,6362
89,91	111,22	1,051	1,067	0,0282	0,02590	1,061

$$\langle T \rangle = 86,2 \text{ K}$$

$$R \log p_{(g)}^{(\beta)} (\text{torr}) = - \frac{4\,147,7}{T} + 46,250$$

$$\text{Ecart type : } \quad \zeta(4\,147,7) = 19 \quad \zeta(46,250) = 0,22$$

$$\tilde{s}^{(\beta)} - s^{(\infty)} = 8,078 - 7,763 = 0,31 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$u^{(\infty)} - \tilde{u}^{(\beta)} = -3\,353,5 + 3\,513,7 = 160 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$T = 86,20 \text{ K} \quad R \log \frac{P^{(\infty)}}{P_{(g)}^{(\beta)}} = 186 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$T = 82,00 \text{ K} \quad R \log \frac{P^{(\infty)}}{P_{(g)}^{(\beta)}} = 184 \text{ cal.mol}^{-1}$$

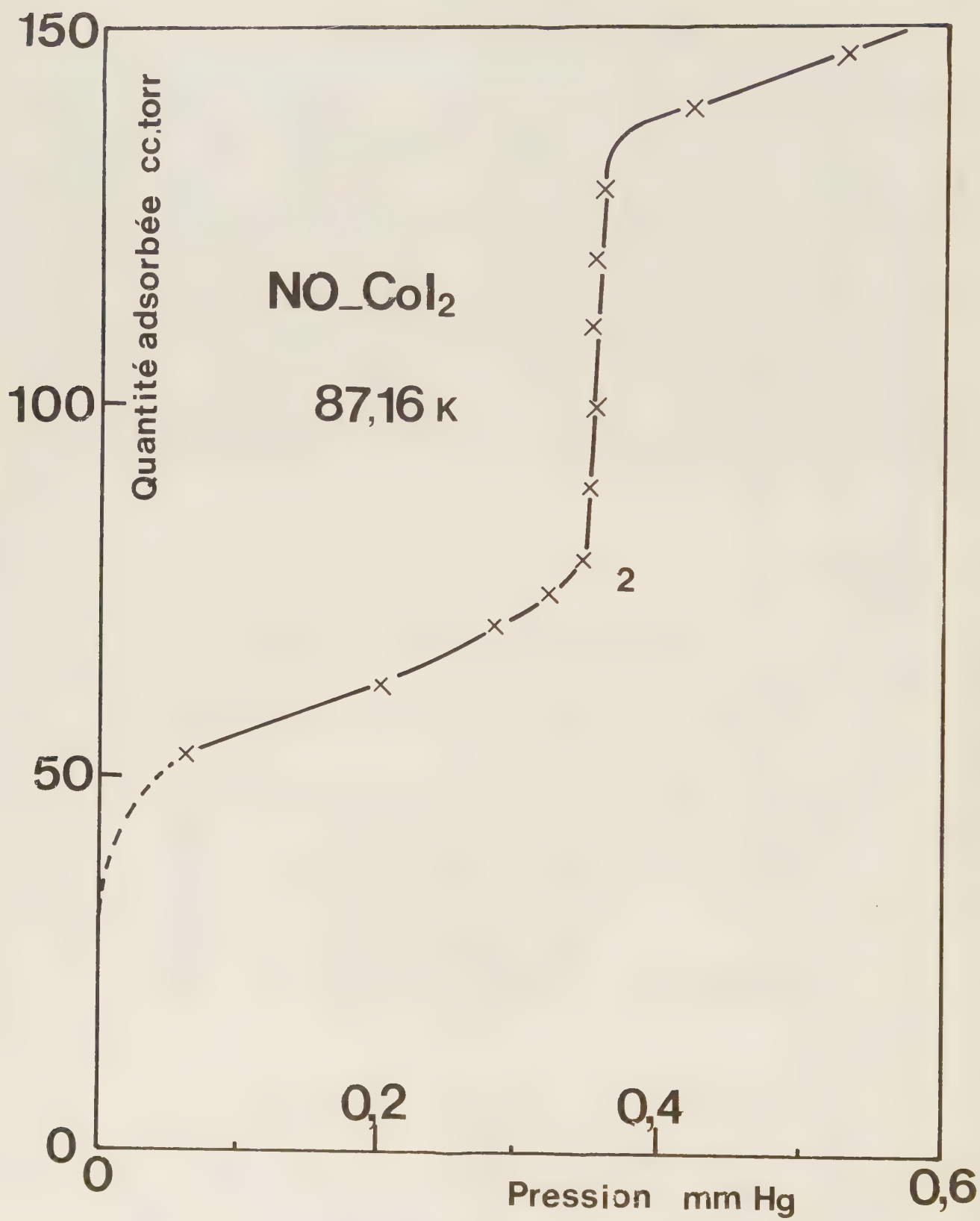


Figure V.21

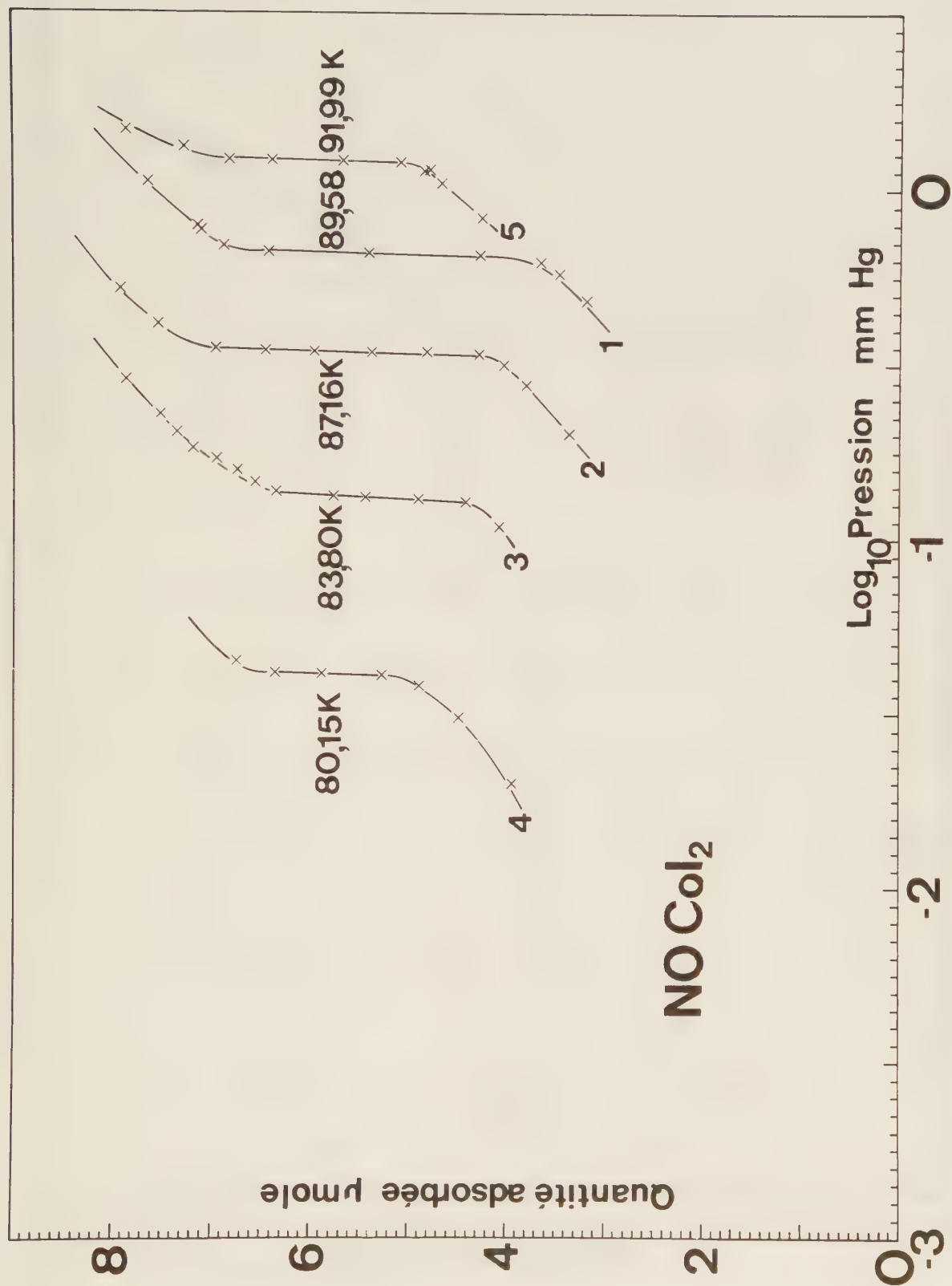


Figure V.22

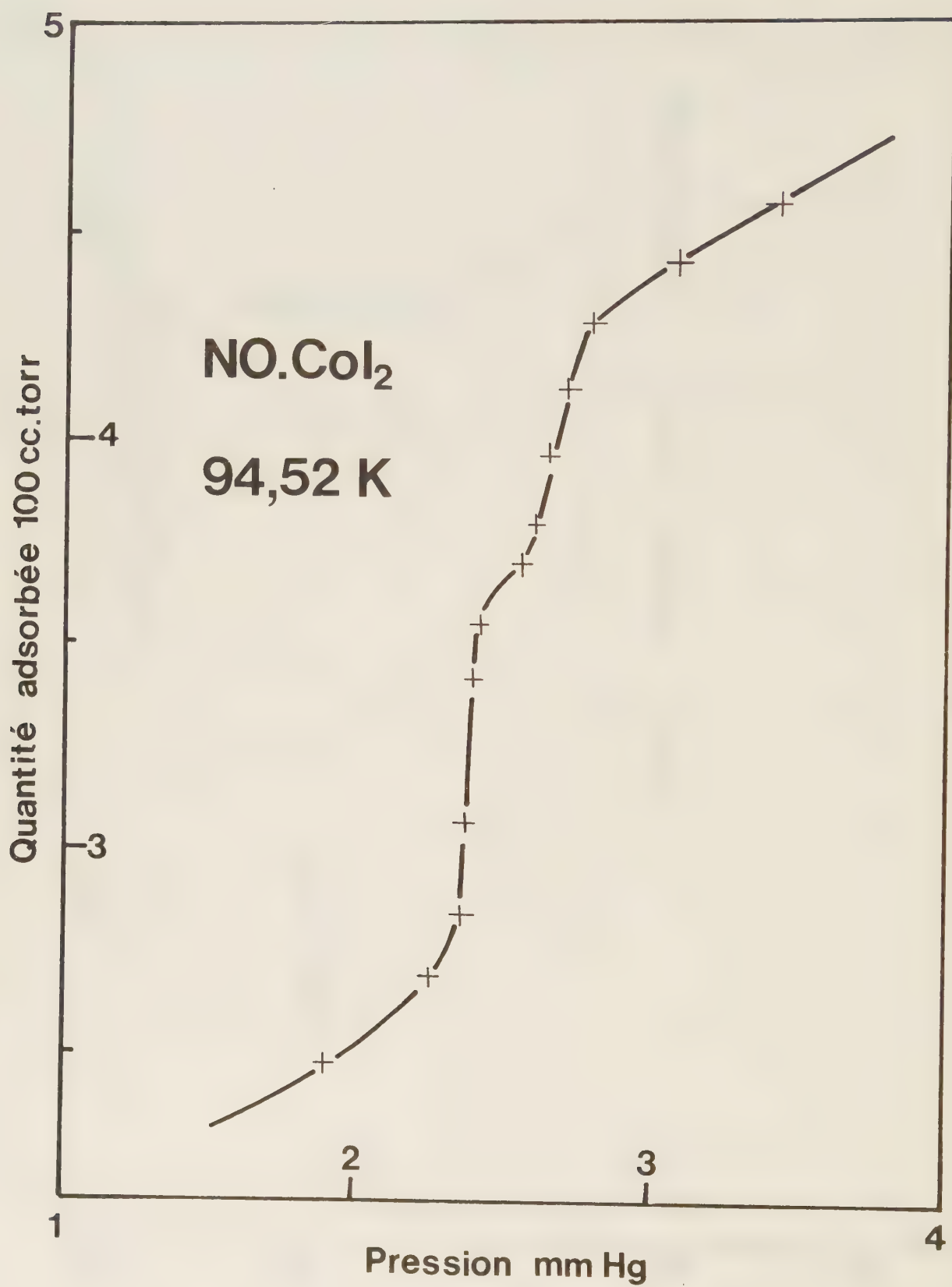


Figure V.23

TABLEAU V.22

NO sur CoI_2 , transition $g \longrightarrow \beta$

T (K)	$\frac{10\,000}{T}$	$P_{\text{exp.}}$ (torr)	$P_{\text{corr.}}$ (torr)	$\log_{10} P_{\text{corr.}}$	$\log_{10} P_{\text{calc.}}$	$P_{\text{calculée}}$ (torr)
80,15	124,77	0,04777	0,04280	- 1,3686	- 1,3644	0,04321
83,80	119,33	0,1387	0,1366	- 0,8645	- 0,8693	0,1351
87,16	114,73	0,3532	0,3566	- 0,4478	- 0,4504	0,3545
89,58	111,63	0,6689	0,6783	- 0,1686	- 0,1680	0,6792
91,99	108,71	1,227	1,246	0,0955	0,0983	1,254

$$\langle T \rangle = 86,5 \text{ K}$$

$$R \log p_{(g)}^{(\beta)} (\text{torr}) = - \frac{4\,168,3}{T} + 45,760$$

$$\text{Ecart type : } \sigma(4\,168,3) = 15,5 \quad \sigma(45,760) = 0,18$$

$$\tilde{s}^{(\beta)} - s^{(\infty)} = 8,595 - 7,790 = 0,80 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$u^{(\infty)} - \tilde{u}^{(\beta)} = -3\,351,2 + 3\,532,0 = 181 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$T = 86,50 \text{ K} \quad R \log \frac{p^{(\infty)}}{p_{(g)}^{(\beta)}} = 249 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$T = 82,00 \text{ K} \quad R \log \frac{p^{(\infty)}}{p_{(g)}^{(\beta)}} = 245 \text{ cal.mol}^{-1}$$

On peut suivre l'évolution de l'uniformité de l'échantillon, l'ordre d'étude des isothermes étant noté (1 à 5).

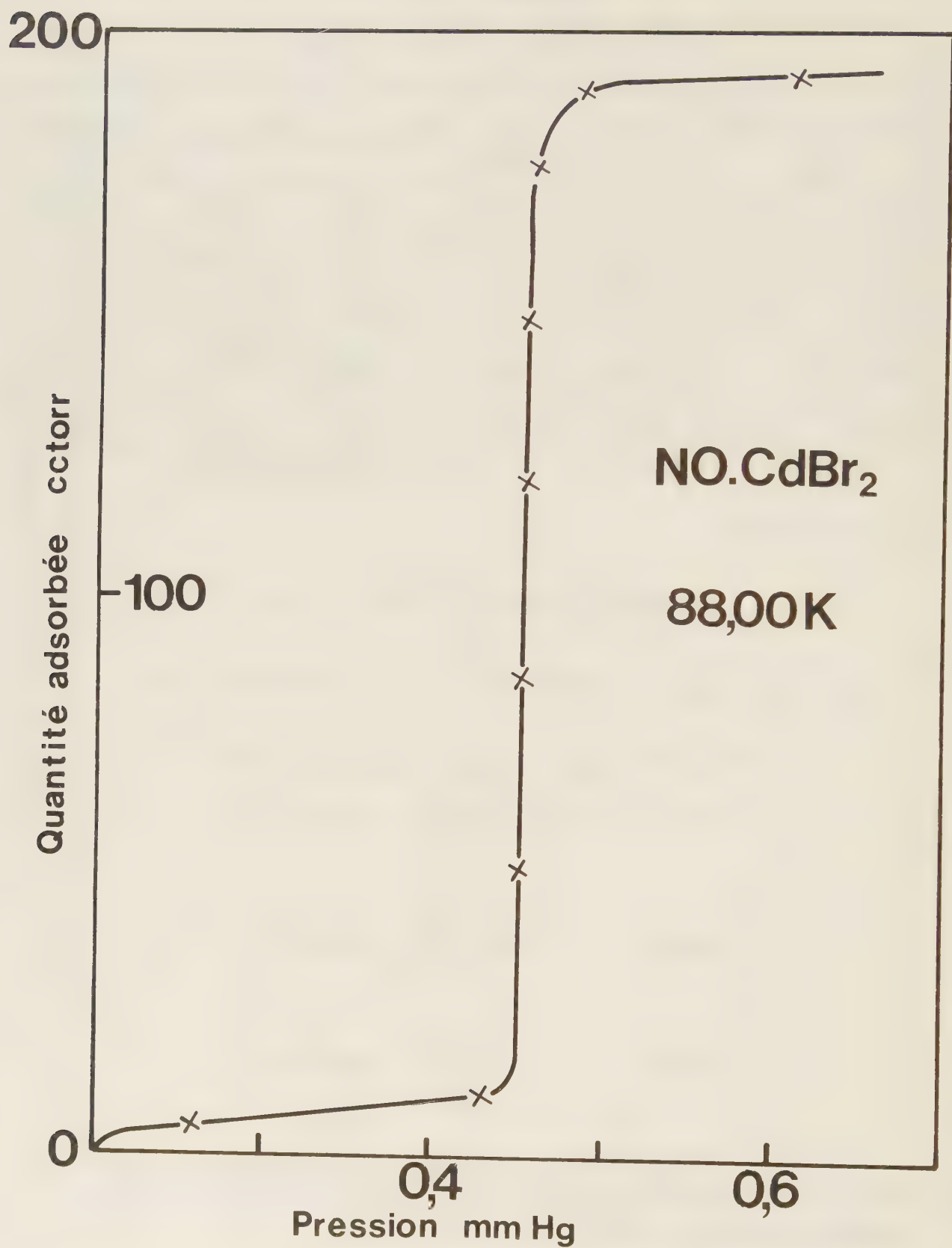


Figure V.24

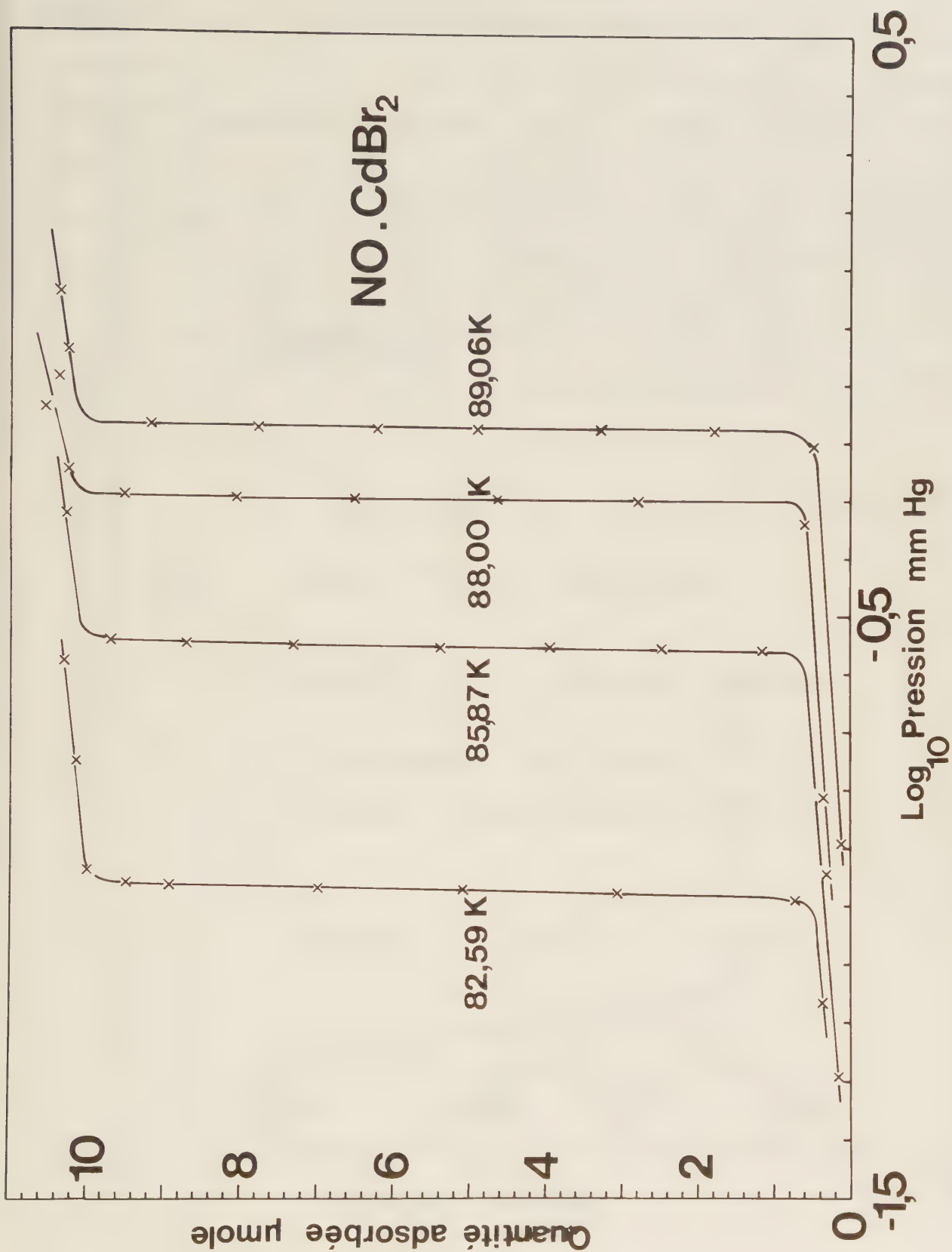


Figure V.25

TABLEAU V.23
NO sur CdBr_2 , transition $g \longrightarrow \beta$.

T (K)	$\frac{10\,000}{T}$	$p_{\text{exp.}}$ (torr)	$p_{\text{corr.}}$ (torr)	$\log_{10} p_{\text{corr.}}$	$\log_{10} p_{\text{calc.}}$	$p_{\text{calculée}}$ (torr)
82,59	121,08	0,1131	0,1102	- 0,9579	- 0,9579	0,1102
85,87	116,46	0,2854	0,2873	- 0,5416	- 0,5417	0,2873
88,00	113,64	0,5084	0,5149	- 0,2883	- 0,2881	0,5151
89,06	112,28	0,6724	0,6819	- 0,1663	- 0,1664	0,6818

$\langle T \rangle = 86,4 \text{ K}$

$R \log p_{(g)}^{(\beta)} (\text{torr}) = - \frac{4\,117,9}{T} + 45,476$

Ecart type : $\zeta(4\,117,9) = 1$ $\zeta(45,476) = 0,01$

$\tilde{s}^{(\beta)} - s^{(\infty)} = 8,870 - 7,781 = 1,09 \text{ cal.mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$

$u^{(\infty)} - \tilde{u}^{(\beta)} = - 3\,352,0 + 3\,482,4 = 130 \text{ cal.mol}^{-1}$

$T = 86,40 \text{ K} \qquad R \log \frac{p^{(\infty)}}{p_{(g)}^{(\beta)}} = 223 \text{ cal.mol}^{-1}$

$T = 82,00 \text{ K} \qquad R \log \frac{p^{(\infty)}}{p_{(g)}^{(\beta)}} = 218 \text{ cal.mol}^{-1}$

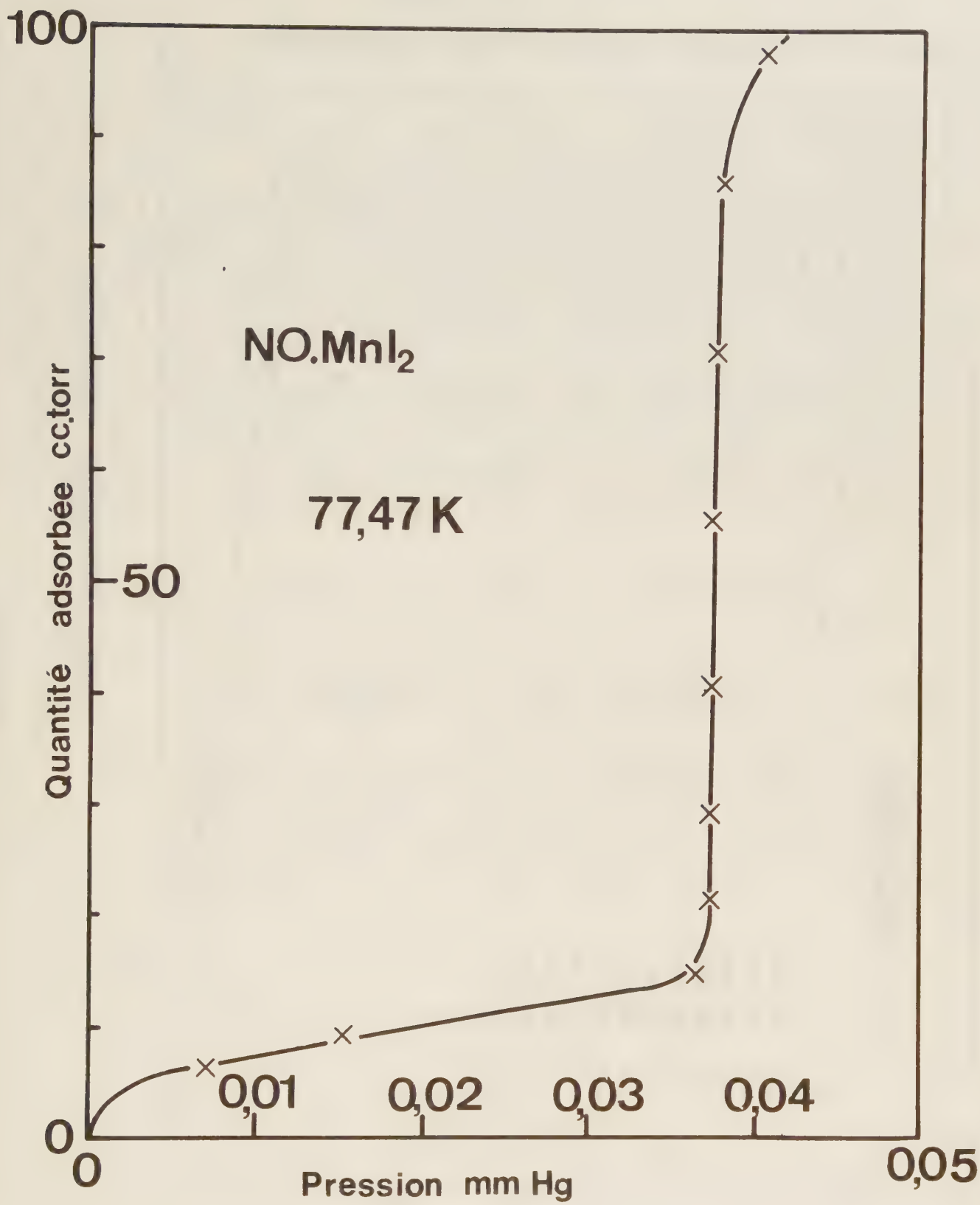


Figure V.26

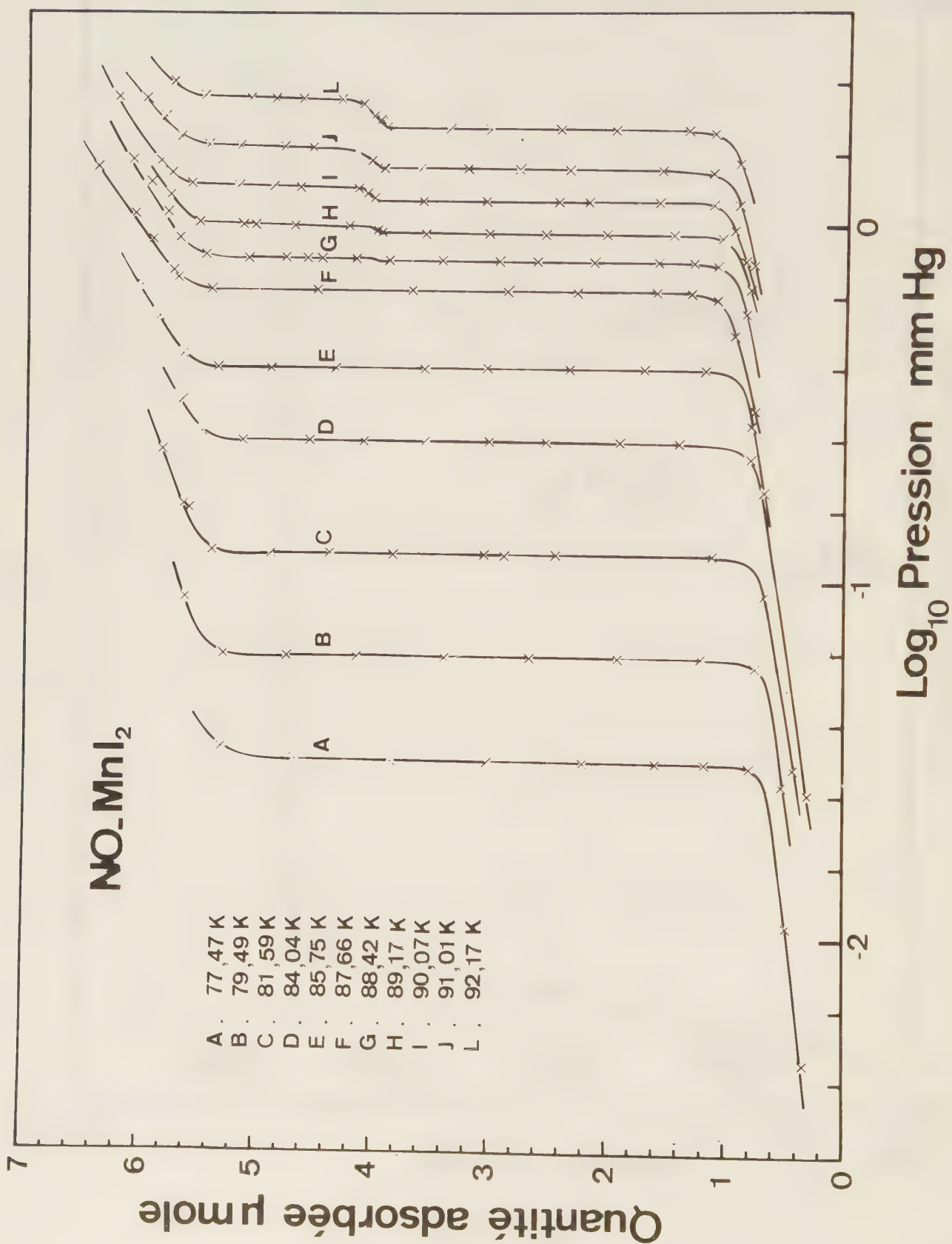


Figure V.27

TABLEAU V.24
NO sur MnI_2 , transition $g \rightarrow \beta$.

T (K)	$\frac{10\,000}{T}$	$P_{\text{exp.}}$ (torr)	$P_{\text{corr.}}$ (torr)	$\log_{10} P_{\text{corr.}}$	$\log_{10} P_{\text{calc.}}$	$P_{\text{calculée}}$ (torr)
77,47	129,08	0,03767	0,03259	- 1,4869	- 1,4853	0,03271
79,49	125,80	0,06794	0,06342	- 1,1978	- 1,1968	0,06356
81,59	122,56	0,1253	0,1228	- 0,9109	- 0,9121	0,1224
84,04	118,99	0,2544	0,2556	- 0,5826	- 0,59785	0,2524
85,75	116,62	0,4035	0,4079	- 0,3894	- 0,3892	0,4082
87,66	114,08	0,6676	0,6770	- 0,1694	- 0,1657	0,6828

$$\langle T \rangle = 82,7 \text{ K}$$

$$R \log p_{(g)}^{(\beta)} (\text{torr}) = - \frac{4\,024,1}{T} + 45,149$$

$$\text{Ecart type : } \sigma(4\,024,1) = 12 \quad \sigma(45,149) = 0,15$$

$$\tilde{s}^{(\beta)} - s^{(\infty)} = 8,857 - 7,451 = 1,41 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$u^{(\infty)} - \tilde{u}^{(\beta)} = -3\,379,9 + 3\,417,3 = 37 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$T = 82,70 \text{ K} \quad R \log \frac{P^{(\infty)}}{P_{(g)}^{(\beta)}} = 152 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$T = 82,00 \text{ K} \quad R \log \frac{P^{(\infty)}}{P_{(g)}^{(\beta)}} = 151 \text{ cal.mol}^{-1}$$

TABLEAU V.25
NO sur MnI_2 , transition $g \longrightarrow \alpha$.

T (K)	$\frac{10\,000}{T}$	$P_{\text{exp.}}$ (torr)	$P_{\text{corr.}}$ (torr)	$\log_{10} P_{\text{corr.}}$	$\log_{10} P_{\text{calc.}}$	$P_{\text{calculée}}$ (torr)
88,42	113,10	0,8082	0,8200	- 0,0862	- 0,0867	0,8190
89,17	112,15	0,9612	0,9756	- 0,0107	- 0,0104	0,9764
90,09	111,00	1,186	1,2045	0,0808	0,0816	1,207
91,01	109,88	1,463	1,486	0,1720	0,1716	1,485
92,17	108,50	1,888	1,918	0,2828	0,28265	1,917

$$\langle T \rangle = 90,2 \text{ K}$$

$$R \log p_{(g)}^{(\alpha)} (\text{torr}) = - \frac{3\,673,4}{T} + 41,147$$

$$\text{Ecart type : } \angle(3\,673,4) = 8 \quad \angle(41,147) = 0,09$$

$$\tilde{s}^{(\alpha)} - s^{(\infty)} = 13,534 - 8,116 = 5,42 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$u^{(\infty)} - \tilde{u}^{(\alpha)} = - 3\,322,4 + 3\,008,3 = - 314 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$T = 90,20 \text{ K} \quad R \log \frac{p^{(\infty)}}{p_{(g)}^{(\alpha)}} = 174 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$T = 85,00 \text{ K} \quad R \log \frac{p^{(\infty)}}{p_{(g)}^{(\alpha)}} = 145 \text{ cal.mol}^{-1}$$

TABLEAU V.26
NO sur MnI_2 , transition $\alpha \longrightarrow \beta$

T (K)	$\frac{10\,000}{T}$	$P_{\text{exp.}}$ (torr)	$P_{\text{corr.}}$ (torr)	$\log_{10} P_{\text{corr.}}$	$\log_{10} P_{\text{calc.}}$	$P_{\text{calculée}}$ (torr)
88,42	113,10	0,8181	0,8301	- 0,08085	- 0,0812	0,8295
89,17	112,15	1,008	1,023	0,0100	0,0111	1,026
90,06	111,04	1,297	1,317	0,1195	0,1185	1,314
91,01	109,88	1,675	1,701	0,2307	0,2309	1,702
92,17	108,50	2,280	2,316	0,3648	0,36495	2,317

$$\langle T \rangle = 90,2 \text{ K}$$

$$R \log p_{(\alpha)}^{(\beta)} (\text{torr}) = - \frac{4\,436,4}{T} + 49,805$$

$$\text{Ecart type : } \angle(4\,436,4) = 10,5 \quad \angle(49,805) = 0,12$$

Température de disparition de cette marche : 141 K.

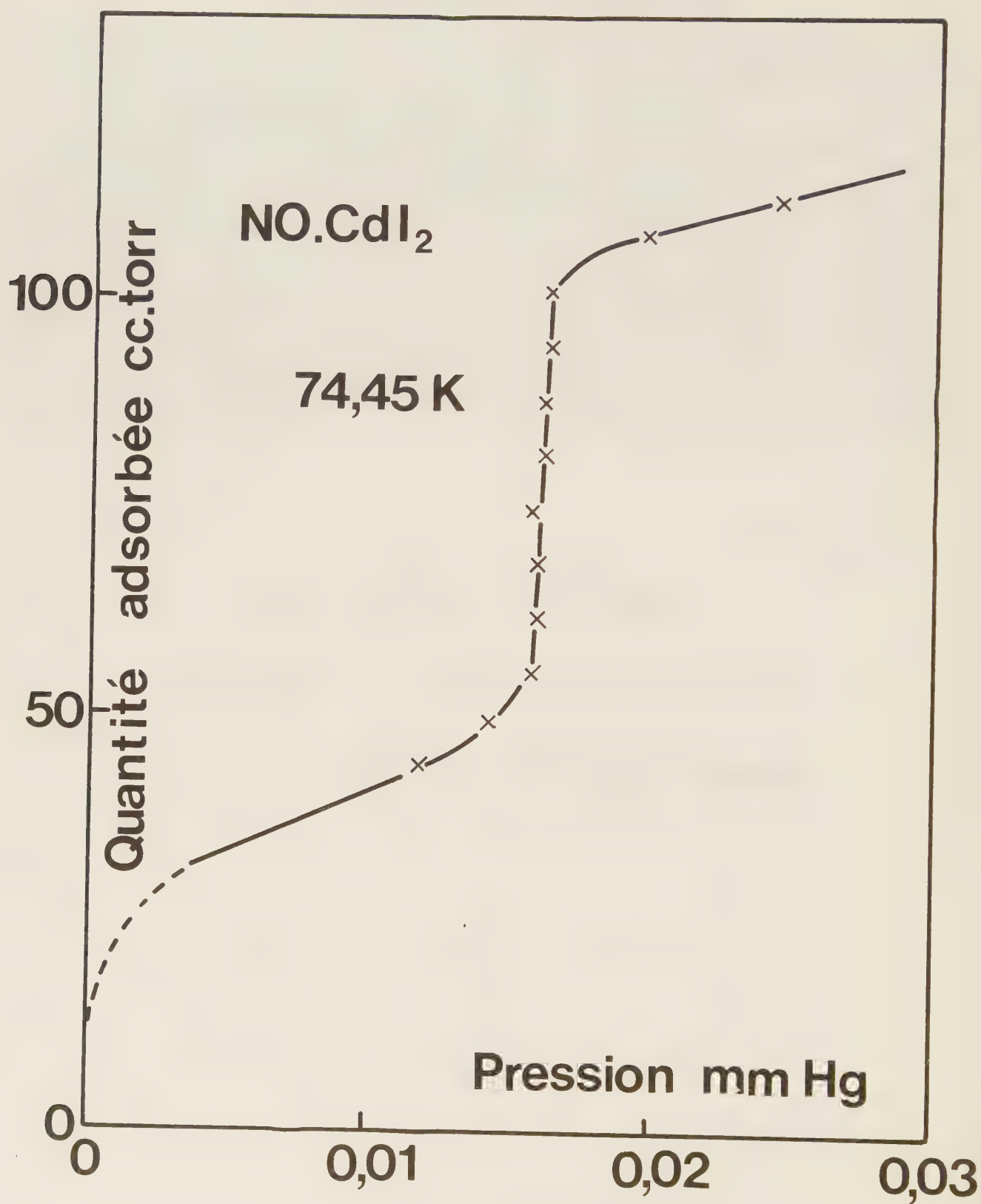


Figure V.28

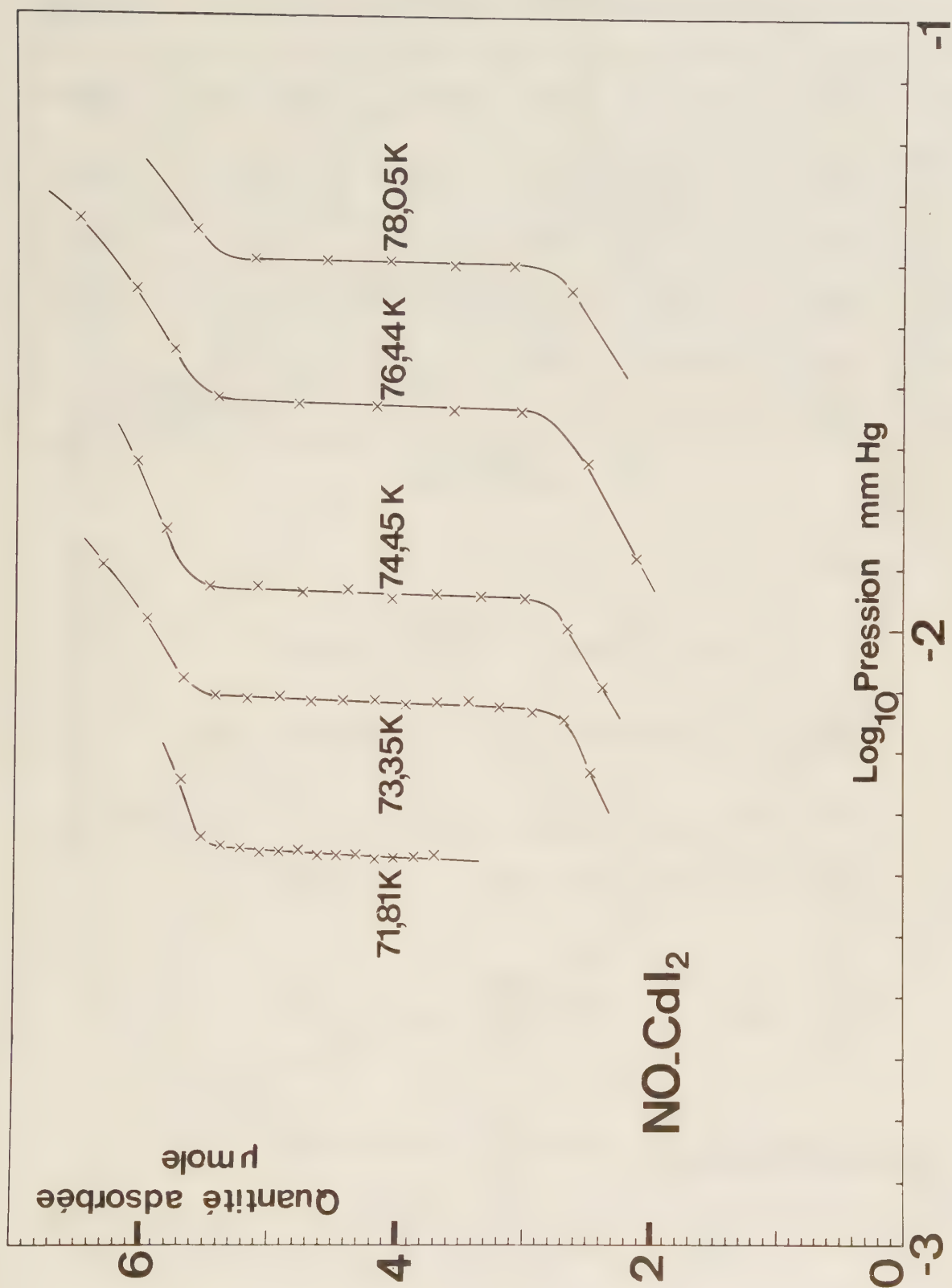


Figure V.29

TABLEAU V.27
NO sur CdI_2 , transition $g \rightarrow \beta$.

T (K)	$\frac{10\,000}{T}$	$P_{\text{exp.}}$ (torr)	$P_{\text{corr.}}$ (torr)	$\log_{10} P_{\text{corr.}}$	$\log_{10} P_{\text{calc.}}$	$P_{\text{calculée}}$ (torr)
71,81	139,26	0,00683	0,00449	- 2,3476	- 2,3483	0,00448
73,35	136,33	0,01133	0,00803	- 2,0952	- 2,0945	0,00805
74,45	134,32	0,01603	0,01203	- 1,9197	- 1,9196	0,01203
76,44	130,82	0,02912	0,02418	- 1,6165	- 1,6160	0,02421
78,05	128,12	0,04661	0,04157	- 1,3812	- 1,3818	0,04151

$$\langle T \rangle = 74,8 \text{ K}$$

$$R \log p_{(g)}^{(\beta)} (\text{torr}) = - \frac{3\,972,4}{T} + 44,575$$

$$\text{Ecart type : } \angle (3\,972,4) = 4 \qquad \angle (44,575) = 0,045$$

$$\tilde{s}^{(\beta)} - s^{(\infty)} = 8,649 - 6,733 = 1,92 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$u^{(\infty)} - \tilde{u}^{(\beta)} = - 3\,436,4 + 3\,426,7 = - 10 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$T = 74,80 \text{ K} \qquad R \log \frac{p_{(\beta)}^{(\infty)}}{p_{(g)}^{(\beta)}} = 129 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$T = 82,00 \text{ K} \qquad R \log \frac{p_{(\beta)}^{(\infty)}}{p_{(g)}^{(\beta)}} = 146 \text{ cal.mol}^{-1}$$

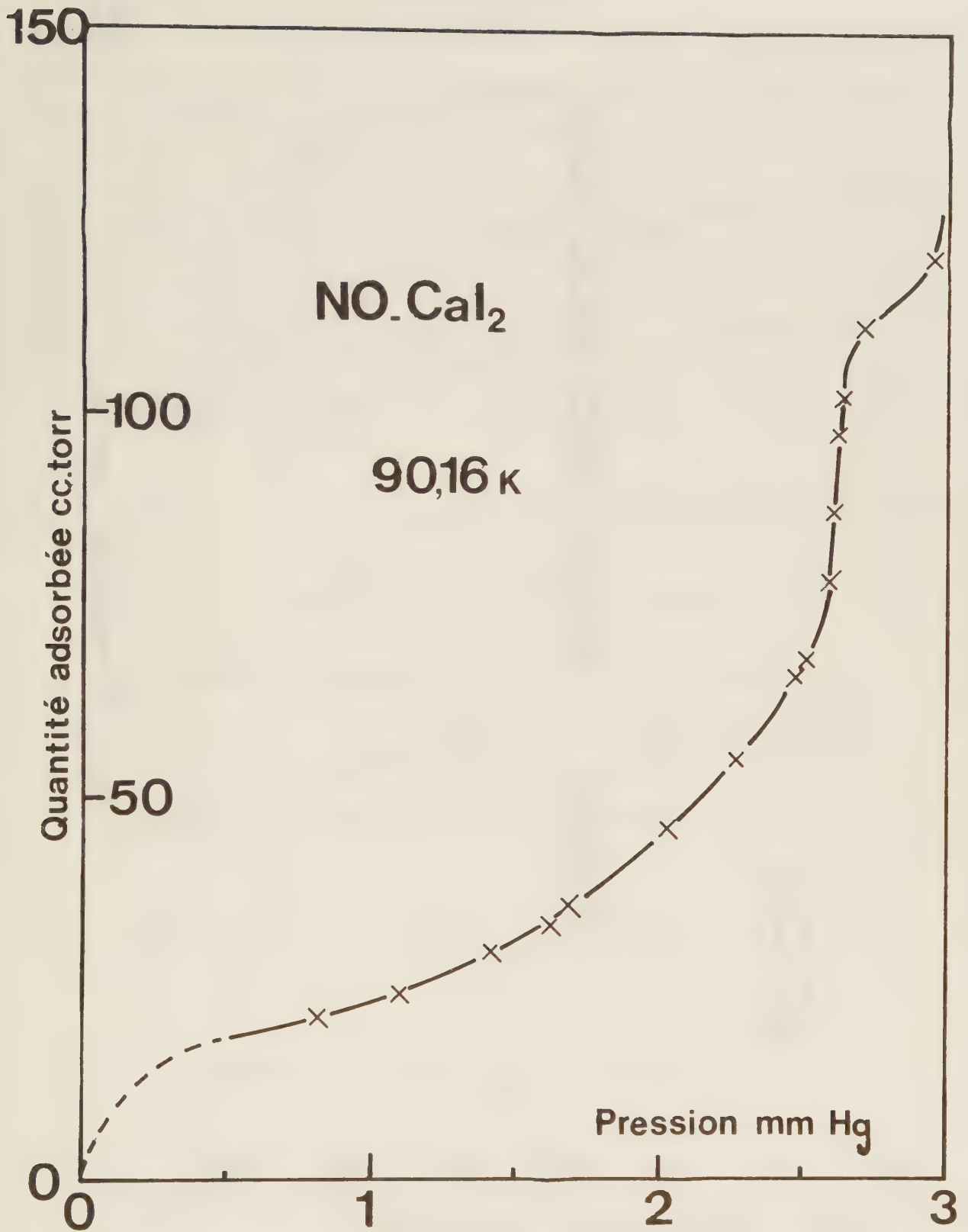


Figure V.30

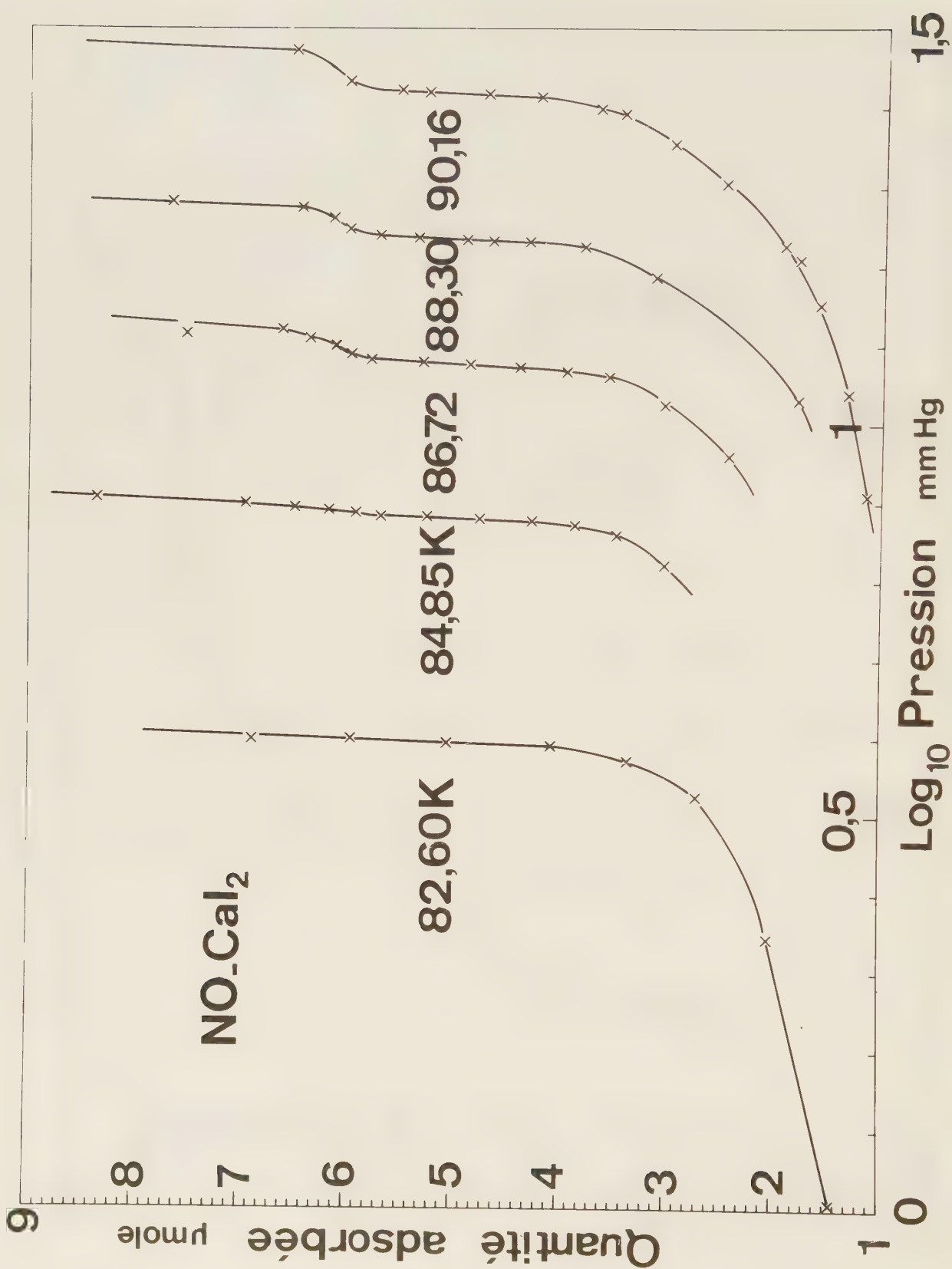


Figure V.31

TABLEAU V.28
NO sur CaI_2 , transition $g \longrightarrow \alpha$.

T (K)	$\frac{10\,000}{T}$	$p_{\text{exp.}}$ (torr)	$p_{\text{corr.}}$ (torr)	$\log_{10} p_{\text{corr.}}$	$\log_{10} p_{\text{calc.}}$	$p_{\text{calculée}}$ (torr)
84,85	117,86	0,764	0,775	- 0,1107	- 0,1113	0,774
86,72	115,31	1,200	1,218	0,0856	0,0856	1,218
88,30	113,25	1,725	1,752	0,2435	0,2450	1,758
90,16	110,91	2,672	2,672	0,4268	0,3698	2,666

$$\langle T \rangle = 87,5 \text{ K}$$

$$R \log p_{(g)}^{(\alpha)} (\text{torr}) = - \frac{3\,539,1}{T} + 41,184$$

$$\text{Ecart type : } \zeta(3\,539,1) = 12 \qquad \zeta(41,184) = 0,14$$

$$\tilde{s}^{(\alpha)} - s^{(\infty)} = 13,261 - 7,878 = 5,38 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$u^{(\infty)} - \tilde{u}^{(\alpha)} = - 3\,343,5 + 2\,895,0 = - 448,5 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$T = 87,50 \text{ K} \qquad R \log \frac{p^{(\infty)}}{p_{(g)}^{(\alpha)}} = 22 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$T = 85,00 \text{ K} \qquad R \log \frac{p^{(\infty)}}{p_{(g)}^{(\alpha)}} = 8 \text{ cal.mol}^{-1}$$

Cette marche disparaît pour une température de : 83,6 K.

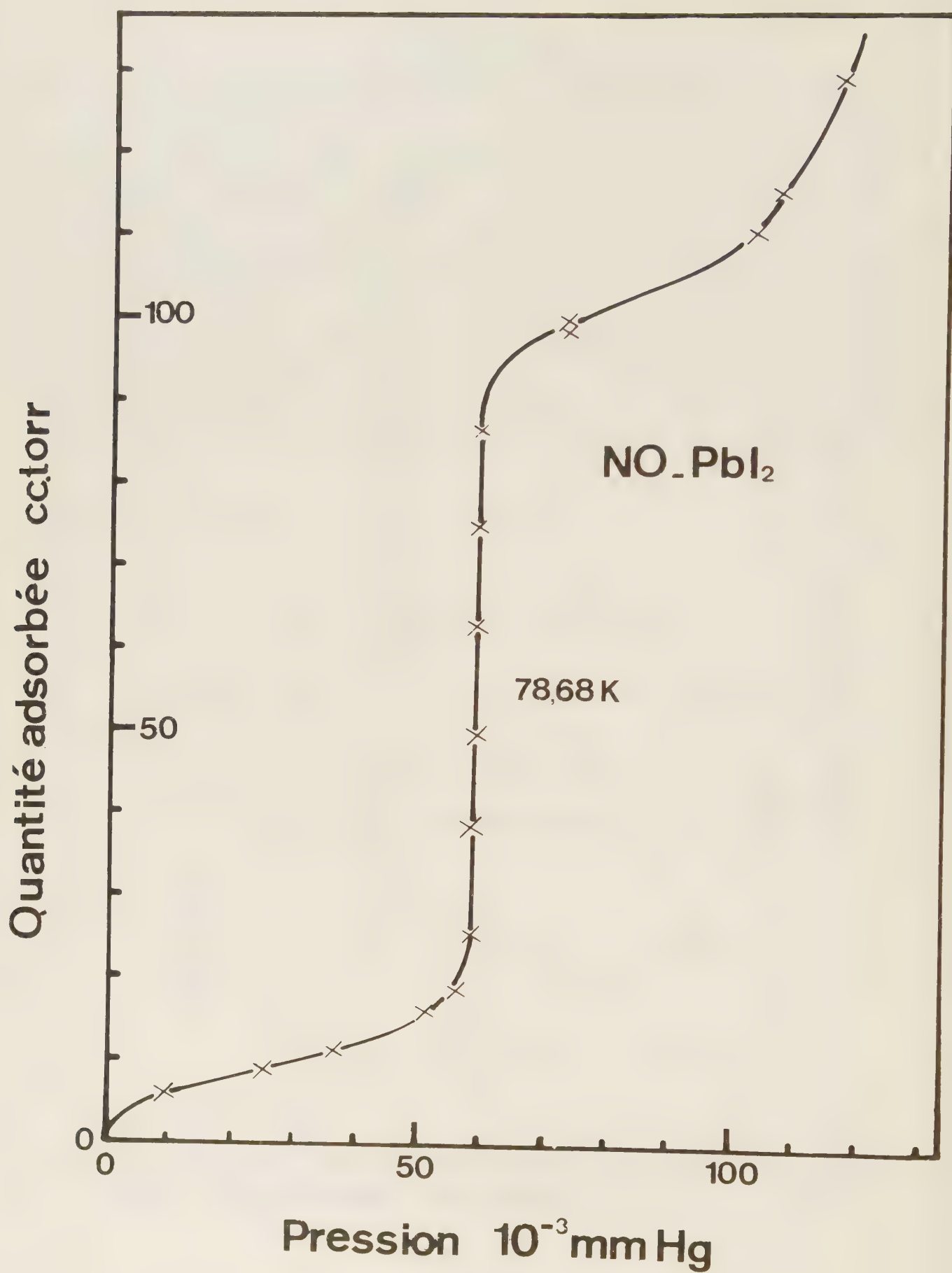


Figure V.32

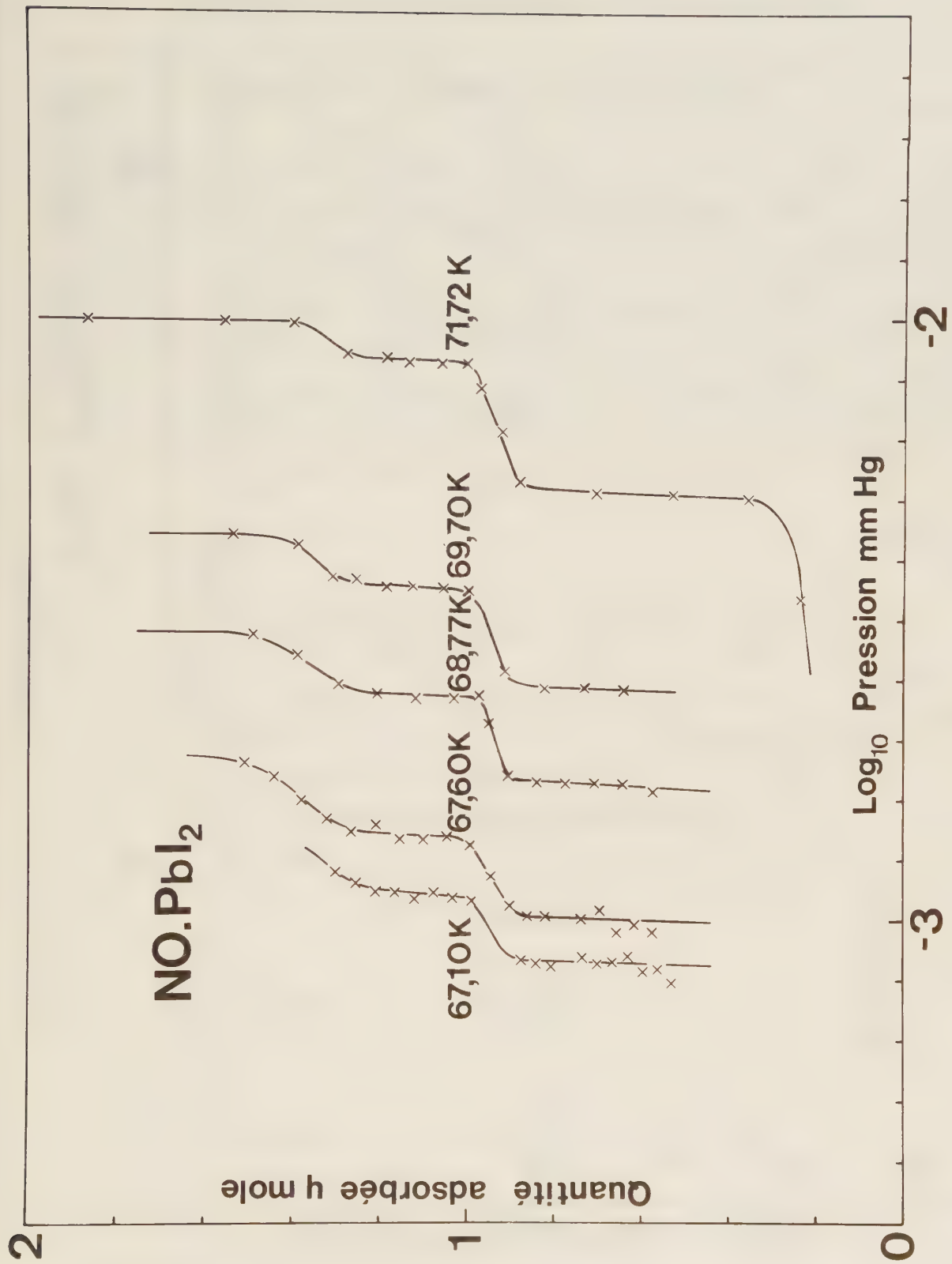


Figure V.33

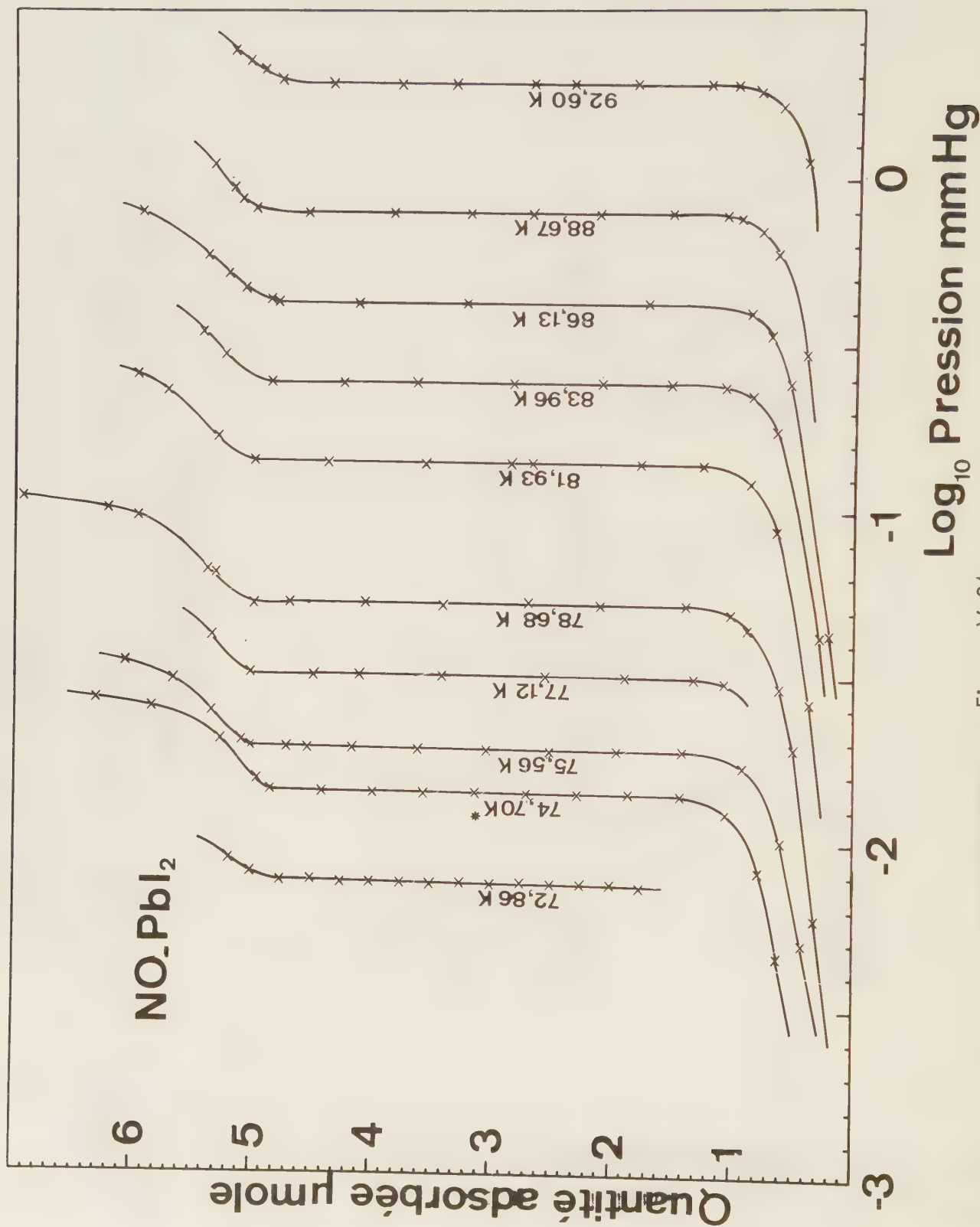


Figure V.34

TABLEAU V.29

NO sur Pbl_2 , transition $g \longrightarrow \alpha$, près du point triple.

T (K)	$\frac{10\,000}{T}$	$P_{\text{exp.}}$ (torr)	$P_{\text{corr.}}$ (torr)	$\log_{10} P_{\text{corr.}}$	$\log_{10} P_{\text{calc.}}$	$P_{\text{calculée}}$
67,10	149,03	0,00159	0,00088	- 3,0496	- 3,0547	0,00089
67,60	147,93	0,00185	0,00109	- 2,9757	- 2,9641	0,00106
68,77	145,41	0,00298	0,00175	- 2,7521	- 2,7575	0,00177
69,70	143,47	0,00414	0,00252	- 2,5937	- 2,5981	0,00255
71,72	139,43	0,00801	0,00542	- 2,2695	- 2,2663	0,00538

$\langle T \rangle = 69,0 \text{ K}$

$R \log p_{(g)}^{(\alpha)} (\text{torr}) = - \frac{3\,757,8}{T} + 42,026$

Ecart type : $\zeta(3\,757,8) = 50$ $\zeta(42,026) = 0,73$

$\tilde{s}^{(\alpha)} - \tilde{s}^{(\infty)} = 10,568 - 6,196 = 4,37 \text{ cal.mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$

$\tilde{u}^{(\infty)} - \tilde{u}^{(\alpha)} = - 3\,475,0 + 3\,256,8 = - 218 \text{ cal.mol}^{-1}$

$T = 69,00 \text{ K} \qquad RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p_{(g)}^{(\alpha)}} = 80 \text{ cal.mol}^{-1}$

$T = 85,00 \text{ K} \qquad RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p_{(g)}^{(\alpha)}} = 155 \text{ cal.mol}^{-1}$

TABLEAU V.30

NO sur PbI_2 , transition $g \longrightarrow \alpha$, basse température.

T (K)	$\frac{10\,000}{T}$	$P_{\text{exp.}}$ (torr)	$P_{\text{corr.}}$ (torr)	$\log_{10} P_{\text{corr.}}$	$\log_{10} P_{\text{calc.}}$	$P_{\text{calculée}}$ (torr)
72,86	137,25	0,0113	0,0080	- 2,0971	- 2,1004	0,0079
74,70 ⁺	133,87	0,0193	0,0149	- 1,8256	- 1,8221	0,0151
75,56	132,35	0,0248	0,0200	- 1,6981	- 1,6967	0,0201
77,12	129,67	0,0384	0,0333	- 1,4775	- 1,4764	0,0334
78,67	127,11	0,0593	0,0545	- 1,2634	- 1,2661	0,0542

$$\langle T \rangle = 75,8 \text{ K}$$

$$R \log p_{(g)}^{(\alpha)} (\text{torr}) = - \frac{3\,766,5}{T} + 42,081$$

$$\text{Ecart type : } \sigma(3\,766,5) = 20 \quad \sigma(42,081) = 0,26$$

$$\tilde{s}^{(\alpha)} - s^{(\infty)} = 11,247 - 6,825 = 4,42 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$u^{(\infty)} - \tilde{u}^{(\alpha)} = -3\,429,5 + 3\,213,1 = -216 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$T = 75,80 \text{ K} \quad RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p_{(g)}^{(\alpha)}} = 114 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$T = 85,00 \text{ K} \quad RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p_{(g)}^{(\alpha)}} = 159 \text{ cal.mol}^{-1}$$

+ Nous avons à nouveau recuit l'échantillon de PbI_2 pour cette dernière isotherme.

TABLEAU V.31

NO sur PbI_2 , transition $g \rightarrow \alpha$, haute température.

T (K)	$\frac{10\,000}{T}$	$P_{\text{exp.}}$ (torr)	$P_{\text{corr.}}$ (torr)	$\log_{10} P_{\text{corr.}}$	$\log_{10} P_{\text{calc.}}$	$P_{\text{calculée}}$ (torr)
81,93	122,06	0,1460	0,1442	- 0,8412	- 0,8395	0,1447
83,96	119,10	0,2505	0,2516	- 0,5993	- 0,6013	0,2504
86,13	116,10	0,4320	0,4370	- 0,3595	- 0,3592	0,4374
88,67	112,78	0,8010	0,8127	- 0,09005	- 0,0907	0,8115
92,60	107,99	1,941	1,972	0,2948	0,4956	1,975

$$\langle T \rangle = 86,7 \text{ K}$$

$$R \log p_{(g)}^{(\alpha)} (\text{torr}) = - \frac{3\,693,3}{T} + 41,234$$

$$\text{Ecart type : } \sigma(3\,693,3) = 7 \quad \sigma(41,234) = 0,08$$

$$\tilde{s}^{(\alpha)} - s^{(\infty)} = 13,139 - 7,807 = 5,33 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$u^{(\infty)} - \tilde{u}^{(\alpha)} = -3\,349,7 + 3\,055,4 = -294 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$T = 86,70 \text{ K} \quad RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p_{(g)}^{(\alpha)}} = 167 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$T = 85,00 \text{ K} \quad RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p_{(g)}^{(\alpha)}} = 158 \text{ cal.mol}^{-1}$$

TABLEAU V.32

NO sur PbI_2 , transition $\alpha \rightarrow \beta$.

T (K)	$\frac{10\,000}{T}$	$P_{\text{exp.}}$ (torr)	$P_{\text{corr.}}$ (torr)	$\log_{10} P_{\text{corr.}}$	$\log_{10} P_{\text{calc.}}$	$P_{\text{calculée}}$ (torr)
67,10	149,03	0,00203	0,00116	- 2,9355	- 2,9393	0,00115
67,60	147,93	0,00250	0,00145	- 2,8386	- 2,8356	0,00146
68,77	145,41	0,00405	0,00248	- 2,6055	- 2,6038	0,00249
69,70	143,47	0,00590	0,00378	- 2,4225	- 2,4248	0,00376
71,72	139,43	0,0124	0,00887	- 2,0521	- 2,0516	0,00888

$$\langle T \rangle = 69,0 \text{ K}$$

$$R \log P_{(\alpha)}^{(\beta)} \text{ (torr)} = -\frac{4\,224,1}{T} + 49,508$$

$$\text{Ecart type : } \zeta(4\,224,1) = 13 \quad \zeta(49,508) = 0,19$$

Température de disparition de cette marche : 80 K.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V

- / 1 / Y. LARHER
Thèse, Orsay (1970).
Rapport C.E.A. R-4089, Décembre 1970.
- / 2 / Y. NARDON
Thèse, Nancy (1972).
Note C.E.A. N-1574, Février 1973.
- / 3 / M. MATECKI, A. THOMY et X. DUVAL
J. Chim. Phys., 71, 1484 (1974).

CHAPITRE VI

INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

VI.1 - Introduction

Dans ce chapitre nous allons analyser divers paramètres thermodynamiques que l'on peut déduire de nos réseaux d'isothermes d'adsorption, à savoir la densité des phases adsorbées, leur entropie, leur énergie interne, leur énergie libre et enfin la température des points triples 2D. Pour certains couples NO-adsorbant, nous mentionnerons des données déterminées à Nancy par MATECKI, THOMY et DUVAL / 1, 2 /, en particulier des températures critiques de condensation 2D. Notre but est d'induire la structure des couches adsorbées et de préciser les potentiels d'interaction adsorbat-adsorbant et adsorbat-adsorbat. A de nombreuses reprises nous serons amené à comparer nos résultats à ceux obtenus avec des adsorbats plus simples (Ar, Kr, Xe et CH₄) sur les mêmes adsorbants par LARHER / 3 /, NARDON / 4 / et MILLOT / 5 /, ainsi qu'à ceux obtenus pour ces mêmes gaz et pour NO sur le graphite par THOMY, MATECKI et DUVAL / 6 - 8 / et LARHER / 9 /.

VI.2 - Densités des couches adsorbées

Pour les adsorbants sur lesquels nous avons mis en évidence les deux transitions de phase successives $g \longrightarrow \alpha$ et $\alpha \longrightarrow \beta$, c'est-à-dire ceux pour lesquels la température du point triple T_t est inférieure à 95 K, nous pouvons

comparer les densités des deux phases α et β au point triple. Dans le Tableau VI.1 nous donnons les valeurs de ce rapport pour divers adsorbants.

TABLEAU VI.1

Rapport de densités, au point triple, des deux phases denses α et β
adsorbées sur plusieurs halogénures lamellaires

Adsorbant	⁺ N_B (NO) en cc.torr	⁺ N_D (NO) en cc.torr	$\frac{\Gamma(\beta)}{\Gamma(\alpha)} = \frac{N_D}{N_B}$
NiCl ₂	120,0	175,0	1,46
CoCl ₂	92,5	124,0	1,34
FeCl ₂	108,0	155,5	1,44
NiBr ₂	110,0	160,0	1,45
CoBr ₂	62,5	90,0	1,44
FeBr ₂	146,0	216,0	1,48
CoI ₂	430	360	1,19
MnI ₂	72,5	105,0	1,45
PbI ₂ ⁺⁺	16,5	24,0	1,45

+ N_B et N_D sont les quantités de monoxyde d'azote adsorbées aux sommets des deux sous-marches qui sont notés B et D sur la figure II.1.

++ Pour cet adsorbant $\Gamma(\beta)/\Gamma(\alpha)$ est déduit de nos isothermes vers 68 K.

Pour des échantillons uniformes, le rapport des densités des deux phases α et β au point triple ne varie guère d'un adsorbant à l'autre. La valeur expérimentale de ce rapport est nettement différente pour CoCl_2 et CoI_2 , mais pour ces deux substrats l'adsorption sur les faces latérales est loin d'être négligeable (voir figures V.6 et V.21). Nous pouvons conclure qu'au point triple la densité superficielle de la phase β est d'environ 45 % plus élevée que celle de la phase α . Cette valeur est significative puisqu'à la température T_f nous sommes loin des conditions critiques (paragraphe VI.3) et donc le taux de lacunes présentes dans ces deux phases denses est faible.

Dans les isothermes des gaz rares sur les halogénures lamellaires, le rapport des ordonnées au sommet des deux premières marches est égal à deux. L'interprétation la plus simple d'un tel rapport est la formation de deux couches moléculaires successives. La valeur :

$$\Gamma(\beta) / \Gamma(\alpha) = 1,45 \quad (1)$$

rend cette interprétation peu plausible dans le cas présent. C'est pourquoi nous avançons l'hypothèse que les phases α et β correspondent à deux structures différentes de la première couche.

Une possibilité est que la phase α soit un liquide 2D et la phase β un solide 2D. Deux marches successives de hauteurs inégales ont déjà été mises en évidence pour l'adsorption du xénon et du krypton / 6 , 9 / sur le graphite. Dans ces cas on a de bonnes raisons de penser que la seconde transition correspond à une solidification d'un film adsorbé liquide. Cependant l'étude de l'adsorption des gaz rares sur les halogénures lamellaires a conduit à penser qu'une phase 2D liquide a peu de chance de se former sur ces substrats / 3 /. Ceci semble donc exclure une transition liquide 2D $\longrightarrow$ solide 2D pour la transition $\alpha \longrightarrow \beta$.

Nous avons déterminé les encombrements d'une molécule de $(\text{NO})_2$ en phase α , $\sigma^{(\alpha)}$, et en phase β , $\sigma^{(\beta)}$, par comparaison des quantités de NO et de xénon adsorbées sur un même échantillon. C'est intentionnellement que nous calculons $\sigma^{(\alpha)}$ et $\sigma^{(\beta)}$ pour le dimère qui est la forme normale du monoxyde d'azote en phase condensée.

L'encombrement d'un atome de xénon, $\sigma(\text{Xe})$, adsorbé en première couche sur un halogénure lamellaire est proche de celui du plan compact d'adsorbat solide / 10 /. d étant la distance entre deux atomes d'adsorbat voisins dans le plan (111) d'adsorbat solide, nous avons :

$$\sigma = \frac{\sqrt{3}}{2} d^2 \quad (2)$$

et pour le xénon, puisque $d = 4,40 \text{ \AA} / 11 /$:

$$\sigma(\text{Xe}) = 16,8 \text{ \AA}^2 \quad (3)$$

Les valeurs de $\sigma^{(\alpha)}$ et $\sigma^{(\beta)}$ ainsi obtenues sont données dans le Tableau VI.2. Elles sont sans doute inférieures aux valeurs réelles. En effet, sur les halogénures lamellaires la première couche de xénon pourrait être dilatée de 10 % selon LARHER / 3, 10 /, si bien que l'encombrement du xénon en couche adsorbée serait légèrement supérieur à celui dans le plan compact (111) d'adsorbat solide. Le Tableau VI.2 montre que les valeurs de $\sigma^{(\alpha)}$ et de $\sigma^{(\beta)}$ ne varient guère d'un adsorbat à l'autre, les valeurs moyennes étant :

$$\begin{aligned} \sigma^{(\alpha)} &= 18,7 \text{ \AA}^2 \\ \sigma^{(\beta)} &= 12,7 \text{ \AA}^2 \end{aligned} \quad (4)$$

D'un point de vue pratique, ceci nous permet de dire, lorsqu'on a observé une seule transition sur un adsorbant uniforme, le type de phase dense formée. Ainsi sur MgBr_2 , CdCl_2 et CdBr_2 on a la transition $\alpha \rightarrow \beta$.

En outre, on constate que l'encombrement du dimère en phase β est proche de celui calculé pour le plan (001) qui est le plan de densité maximum du

TABLEAU VI.2

Encombrenents, au point triple, d'une molécule de $(\text{NO})_2$ adsorbée en phases α et β sur la face de clivage de divers halogénures lamellaires. L'encombrenent d'une molécule de $(\text{NO})_2$ dans le plan de densité maximum du solide 3D, c'est-à-dire le plan (001), est de $13,23 \text{ \AA}^2$

Adsorbant	Encombrenents d'une molécule de $(\text{NO})_2$ en $\text{\AA}^2$	
	$\sigma(\alpha)$	$\sigma(\beta)$
NiCl_2	18,9	13,1
FeCl_2	18,2	12,9
NiBr_2	18,7	12,9
FeBr_2	18,9	12,7
MgBr_2	-	11,3
CdCl_2	-	12,2
CdBr_2	-	12,0
MnI_2	19,6	13,5
PbI_2	18,7	12,9

solide 3D, soit $13,23 \text{ \AA}^2$ (voir Chapitre IV). Cela suggère que la structure de la phase β est voisine de celle du plan (001) de densité maximum du solide 3D. Ainsi le dimère se trouverait être en position "quasi-debout" par rapport à la surface de l'adsorbant. Les données énergétiques et entropiques que nous discuterons ultérieurement, étayent bien cette hypothèse.

L'encombrement de $18,7 \text{ \AA}^2$ mesuré expérimentalement pour le dimère en phase dense α est important ; cette valeur n'est pas très éloignée de $22 \text{ \AA}^2$, l'encombrement du dimère en position "couchée" que nous avons très approximativement estimé au Chapitre IV. Nous suggérons qu'en phase α les molécules de dimère reposent sur la surface par leur plus grande face, c'est-à-dire par la base du prisme qui enveloppe $(\text{NO})_2$.

Nous avons déjà dit que l'existence d'une phase 2D liquide sur les halogénures lamellaires paraissait peu probable. La phase α serait donc un solide 2D. Mais il n'existe malheureusement pas de plan cristallographique du solide 3D auquel on puisse la comparer simplement. En fait, aucune donnée expérimentale ne permet de trancher avec certitude.

De toute façon la transition $\alpha \rightarrow \beta$ correspond au redressement des molécules de $(\text{NO})_2$ adsorbées sur la surface des halogénures lamellaires. Au-dessus de T_f les molécules de $(\text{NO})_2$ s'adsorbent d'abord suivant leur face la plus importante, les quatre atomes reposent sur le substrat : l'énergie d'interaction adsorbat-adsorbant est alors maximum, puis elles se redressent afin de former le plan compact de densité maximum (001).

Lors de leur étude de la condensation 2D du monoxyde d'azote sur la face de clivage du graphite et du nitrure de bore, MATECKI, THOMY et DUVAL / 7, 8 / avaient envisagé une autre possibilité : la phase α serait constituée de monomères et la phase β de dimères. Lorsque nous discuterons des températures critiques de la transition $g \rightarrow \alpha$ (paragraphe VI.3) et des enthalpies d'adsorption des phases α et β (paragraphe VI.6), nous verrons que cette hypothèse est peu plausible.

Le rapport des hauteurs des deux premières marches du NO sur le graphite, étudiées par MATECKI / 7 /, est quelque peu différent de celui que nous observons :

$$\Gamma(\beta) / \Gamma(\alpha) = 1,7 \quad (5)$$

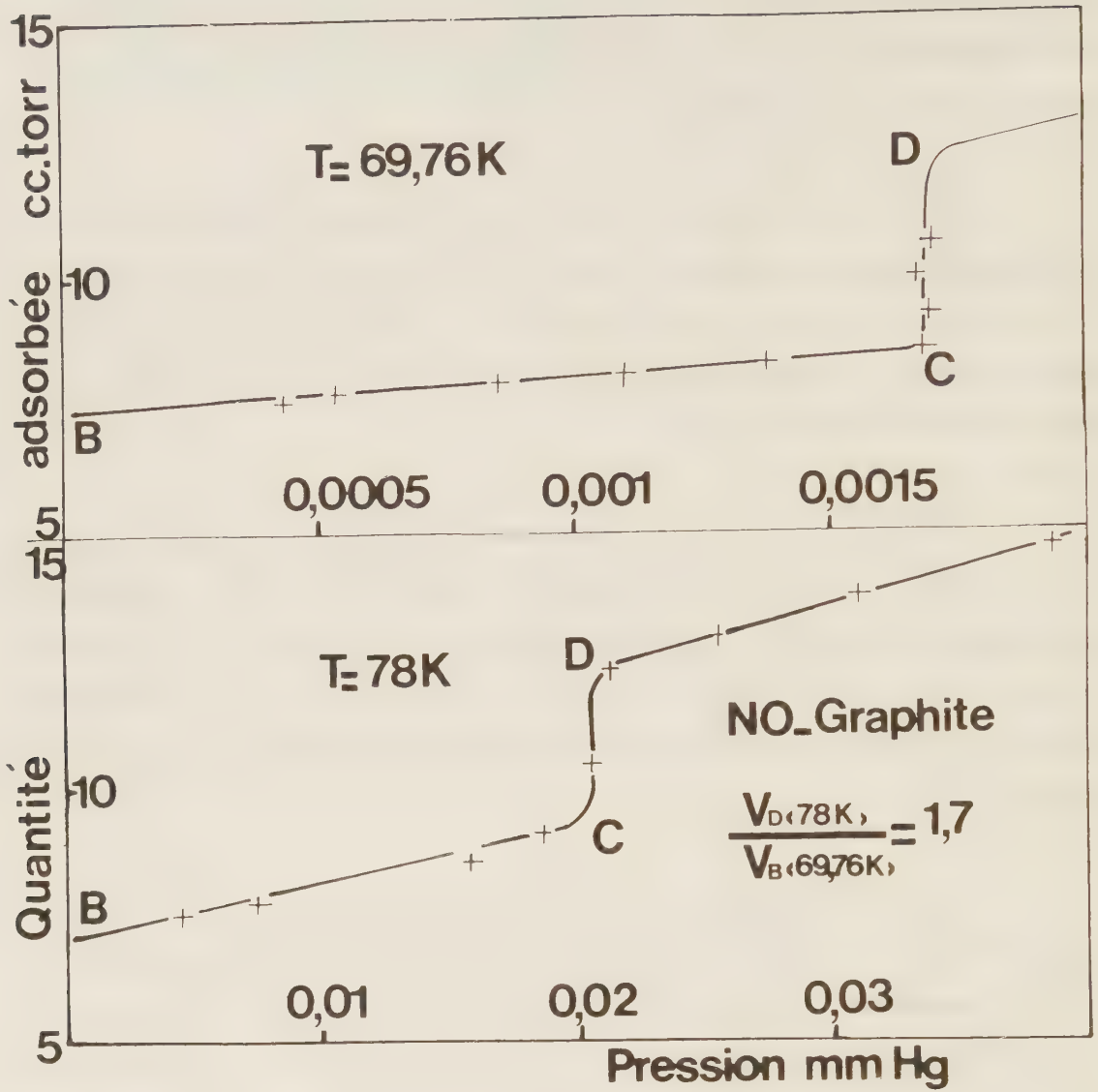


Figure VI.1 - Isothermes d'adsorption du monoxyde d'azote sur le graphite à 69,76 K et 78 K.

La molécule de $(\text{NO})_2$ ayant le même encombrement en phase β sur le graphite et sur les halogénures lamellaires / 2 /, c'est donc la phase α qui est moins dense sur le graphite. Le relief de potentiel étant moindre sur le graphite et MATECKI / 7 / n'ayant étudié l'adsorption de NO qu'à des températures supérieures à 78 K, on pourrait penser que la phase α y est liquide. Aussi avons nous déterminé une isotherme de NO sur du graphite à 69,76 K (voir figure VI.1) dans l'espoir de mettre en évidence une troisième transition de phase intermédiaire : liquide 2D (α) $\longrightarrow$ solide 2D (α). Mais nous n'avons observé que les deux transitions de phase habituelles, le rapport $\Gamma^{(\beta)} / \Gamma^{(\alpha)}$ étant le même que pour les autres isothermes obtenues sur le graphite à des températures supérieures à 78 K / 7 /. Si sur le graphite la phase α est un liquide, le point triple 2D de coexistence gaz, "liquide α ", solide α sera donc bien inférieure à 70 K. La valeur relativement basse d'une telle température ne suffit cependant pas à écarter avec certitude l'existence d'une phase α liquide sur le graphite.

On peut d'ailleurs avancer une autre interprétation de la valeur plus élevée de $\sigma^{(\alpha)}$ sur le graphite ($22 \text{ \AA}^2$ au lieu de $18,7 \text{ \AA}^2$ sur les halogénures lamellaires). Alors que les molécules de dimères seraient effectivement bien à plat sur la surface du graphite et du nitrure de bore, sur celles des halogénures lamellaires elles seraient légèrement inclinées par suite du relief de la surface, elles pourraient se chevaucher et alors occuper une surface moindre. Ainsi la valeur de $22 \text{ \AA}^2$ que nous avons estimée (Chapitre IV) pour l'encombrement d'une molécule de $(\text{NO})_2$ en position couchée, serait assez juste.

VI.3 - Températures critiques bidimensionnelles

Nos réseaux d'isothermes d'adsorption de NO sur les halogénures lamellaires montrent que les températures critiques de la transition $g \longrightarrow \alpha$ sont toutes supérieures à 92 K. Notre cryostat ne nous permet pas de mesurer des températures critiques pour cette transition. Par contre, MATECKI, THOMY et DUVAL l'ont

fait pour le monoxyde d'azote sur le graphite, le nitrure de bore et les halogénures de cadmium / 2 /. Leurs valeurs sont récapitulées dans le Tableau VI.3.

TABLEAU VI.3

Températures critiques de la transition $g \longrightarrow \alpha$ du NO sur le graphite, le nitrure de bore et les halogénures de cadmium proposés par MATECKI , THOMY et DUVAL / 2 , 7 /

Adsorbant	T_c (2D) en K	$\frac{T_c(2D)}{T_c(3D)} +$
Graphite	87	0,48
Nitrure de bore	87	0,48
CdI_2	88 ⁺⁺	0,49
$CdBr_2$	100	0,56
$CdCl_2$	96	0,53
+ Pour le monoxyde d'azote, $T_c(3D) = 180,3$ K. ⁺⁺ Valeur probablement erronée (voir texte).		

Nous avons tracé une isotherme de NO sur CdI_2 à 92,12 K (figure VI.2) ; la marche obtenue, correspondant à la transition $g \longrightarrow \alpha$, n'est pas plus inclinée que celle correspondant à la transition $g \longrightarrow \beta$. La température critique 2D de la transition $g \longrightarrow \alpha$ sur CdI_2 est donc supérieure à 92 K et bien plus élevée que celle proposée par MATECKI, THOMY et DUVAL / 2 / sur laquelle d'ailleurs ces auteurs ont émis quelques réserves.

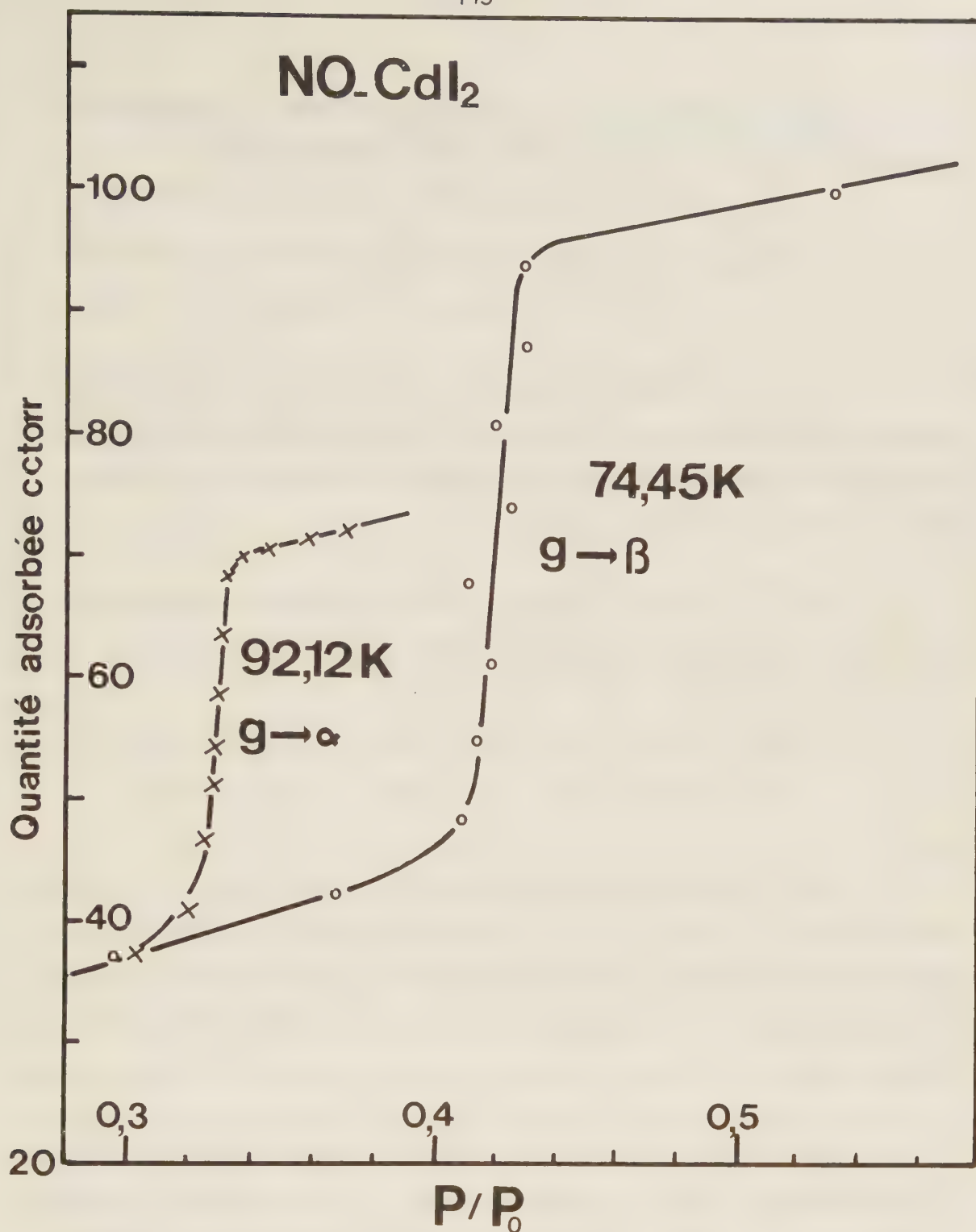


Figure VI.2 - Isotherme hypocritique de la transition $g \rightarrow \alpha$ du NO sur CdI₂. L'ordonnée du bas des marches devrait être une fonction croissante avec la température. Le résultat inverse obtenu provient de ce que nous avons conservé pour le calcul des quantités adsorbées à 92,12 K un volume mort trop grand, puisque déterminé à 75 K.

Pour la transition $g \longrightarrow \alpha$ du monoxyde d'azote sur l'ensemble des halogénures lamellaires $T_c(2D) / T_c(3D)$ est donc supérieur à 0,51 :

$$\frac{T_c(2D)}{T_c(3D)} (\text{NO}, \text{MX}_2) > \frac{92}{180,3} = 0,51 \quad (6)$$

Cette borne inférieure du rapport $T_c(2D) / T_c(3D)$ ainsi que sa valeur maximale actuellement connue (0,56 pour NO sur CdBr_2) paraissent élevées si on les compare à celles observées pour les gaz rares sur les halogénures lamellaires (maximum : 0,54 ; minimum : 0,39).

En outre les résultats obtenus jusqu'à présent semblent montrer que plus une molécule est complexe, plus $T_c(2D) / T_c(3D)$ est faible : ainsi

$$\begin{aligned} \text{sup. } T_c(2D) / T_c(3D) (\text{CH}_4 - \text{MX}_2) &= 0,485 \quad / \quad 4 \quad / \\ \text{et } \text{sup. } T_c(2D) / T_c(3D) (\text{O}_2 - \text{MX}_2) &= 0,47 \quad / \quad 12 \quad / \end{aligned}$$

Pour le monoxyde d'azote il semble donc logique d'expliquer la valeur élevée du rapport $T_c(2D) / T_c(3D)$ par le fait que la phase α est dimérisée. Le monoxyde d'azote étant déjà partiellement dimérisé au point critique 3D (Tableau IV.1) on peut même dire qu'il l'est encore plus au point critique 2D de la transition $g \longrightarrow \alpha$.

Le Tableau VI.4 nous permet une comparaison des températures critiques 2D de différents gaz adsorbés en première couche sur la face de clivage du graphite. Le rapport moyen $T_c(2D) / T_c(3D)$ oscille autour de 0,4 pour tous sauf pour le monoxyde d'azote dont le rapport est nettement plus élevé : 0,48. Cette valeur, relativement élevée, s'explique également par une dimérisation de NO. Elle n'exclut pas que la phase α soit un liquide 2D.

TABLEAU VI.4

Températures critiques 2D de différents adsorbants sur le graphite

Gaz	T_c (2D) (K)	T_c (3D) (K)	$\frac{T_c (2D)}{T_c (3D)}$	Auteurs
NO	87,4	180,3	0,48	MATECKI / 7 /
Kr	87	209,4	0,41	THOMY / 6 / LARHER / 9 /
Xe	117	289,8	0,40	THOMY / 6 /
CH ₄	75	190,7	0,39	THOMY / 6 /
C ₂ H ₆	128	305,5	0,42	REGNIER / 13 /

Un dernier point qui vaut d'être noté est que le rapport T_c (2D) / T_c (3D) pour NO sur le graphite est inférieur au minimum de ce rapport pour NO sur les halogénures lamellaires. Pour les gaz rares la situation est différente. En effet, s'il se manifeste une tendance nette du relief des halogénures lamellaires à élever les températures critiques 2D, cette tendance peut être contrecarrée par un effet d'incompatibilité dimensionnelle suffisant pour en abaisser certaines à une valeur légèrement inférieure à celle observée pour la couche liquide sur le graphite. Trop de variables entrent en jeu (relief, incompatibilité dimensionnelle / 14 / et, de plus, ici taux de dimère variable au point critique 2D) pour que nous puissions avancer une interprétation sûre de cette différence de comportement entre NO et les gaz rares.

VI.4 - Application des équations de CLAUSIUS-CLAPEYRON au point triple 2D

Pour chaque couple NO-adsorbant dont la température du point triple 2D est accessible à notre cryostat nous avons déterminé les "droites" donnant le logarithme des pressions de transition en fonction de l'inverse de la température absolue pour les trois transitions de phases observées. Les pentes de ces droites, ainsi que leurs ordonnées à l'origine, ne sont pas indépendantes mais liées par une relation faisant intervenir les densités des différentes phases adsorbées (Chapitre II, équation (17)). Il nous est donc possible de vérifier la cohérence de nos résultats expérimentaux.

Les points expérimentaux s'alignent bien pour les deux transitions $g \longrightarrow \beta$ et $\alpha \longrightarrow \beta$. Par contre, il n'en est pas toujours de même pour la transition $g \longrightarrow \alpha$. Dans les deux cas où cette transition a été étudiée dans un grand domaine de température, environ 20 K (NO-NiCl₂ et NO-PbI₂), il a été nécessaire de partager cet intervalle en deux. Nous obtenons alors, aussi bien pour $\tilde{s}^{(\alpha)}$ que pour $\tilde{u}^{(\alpha)}$, deux valeurs qui diffèrent de façon significative.

La pente de la droite correspondant à la transition $\alpha \longrightarrow \beta$:

$$R \left(\frac{d \log p_{(\alpha)}^{(\beta)}}{d(1/T)} \right) = -h^{(g)} + \frac{\Gamma^{(\beta)}}{\Gamma^{(\beta)} - \Gamma^{(\alpha)}} u^{(\beta)} - \frac{\Gamma^{(\alpha)}}{\Gamma^{(\beta)} - \Gamma^{(\alpha)}} u^{(\alpha)} \quad (7)$$

étant constante et $\Gamma^{(\alpha)}$ variant sensiblement avec la température (il s'agit de $\Gamma^{(\alpha)}$ relatif à la transition $\alpha \longrightarrow \beta$, correspondant au point C sur la figure II.1) il semble donc qu'une variation de $u^{(\alpha)}$ vienne compenser celle de $\Gamma^{(\alpha)}$. Dans l'équation (7) nous pouvons remplacer $u^{(\beta)}$ par $\tilde{u}^{(\beta)}$ puisqu'à la température du point triple nous sommes loin de la température critique de la phase β . En donnant à $\Gamma^{(\beta)} / \Gamma^{(\alpha)}$ la valeur mesurée au point triple, nous calculons $u^{(\alpha)}$, l'énergie de la phase α au point triple :

$$u^{(\alpha)} = \frac{\Gamma^{(\beta)}}{\Gamma^{(\alpha)}} \tilde{u}^{(\beta)} - \left(\frac{\Gamma^{(\beta)}}{\Gamma^{(\alpha)}} - 1 \right) (h^{(g)} + \frac{Rd \log p_{(\alpha)}^{(\beta)}}{d(1/T)}) \quad (8)$$

Les valeurs de $u^{(\alpha)}$ ainsi calculées sont portées dans le Tableau VI.5 où on peut les comparer aux valeurs expérimentales $\tilde{u}^{(\alpha)}$.

La valeur choisie pour le rapport des densités est de 1,45 quel que soit l'adsorbant, étant donnés les résultats notés dans le Tableau VI.1. L'incertitude sur ce rapport provient de la non-uniformité parfaite de nos échantillons ; elle peut être évaluée à $\pm 0,05$. L'incertitude sur $h^{(g)}$ pouvant être négligée nous avons :

$$\begin{aligned} d u^{(\alpha)} = \tilde{u}^{(\beta)} d \frac{\Gamma^{(\beta)}}{\Gamma^{(\alpha)}} + \frac{\Gamma^{(\beta)}}{\Gamma^{(\alpha)}} d \tilde{u}^{(\beta)} - \left(\frac{\Gamma^{(\beta)}}{\Gamma^{(\alpha)}} - 1 \right) dR \frac{d \log p_{(\alpha)}^{(\beta)}}{d(1/T)} \\ - (h^{(g)} + R \frac{d \log p_{(\alpha)}^{(\beta)}}{d(1/T)}) d \left(\frac{\Gamma^{(\beta)}}{\Gamma^{(\alpha)}} \right) \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} |\Delta u^{(\alpha)}| \leq \left| \tilde{u}^{(\beta)} - h^{(g)} - R \frac{d \log p_{(\alpha)}^{(\beta)}}{d(1/T)} \right| \left| \Delta \frac{\Gamma^{(\beta)}}{\Gamma^{(\alpha)}} \right| + \frac{\Gamma^{(\beta)}}{\Gamma^{(\alpha)}} |\Delta \tilde{u}^{(\beta)}| \\ + \left(\frac{\Gamma^{(\beta)}}{\Gamma^{(\alpha)}} - 1 \right) \left| \Delta R \frac{d \log p_{(\alpha)}^{(\beta)}}{d(1/T)} \right| \end{aligned} \quad (10)$$

$$|\Delta u^{(\alpha)}| \leq 400 \times 0,05 + 1,45 \times 20 + 0,45 \times 20 \quad (11)$$

$$|\Delta u^{(\alpha)}| \leq 60 \text{ cal.mol}^{-1} \quad (12)$$

TABLEAU VI.4
Comparaison de $|\tilde{u}^{(\alpha)}|$ et $|\tilde{u}^{(\alpha)}|$

Adsorbant	$ \tilde{u}^{(\beta)} _{\approx \tilde{u}^{(\beta)} }$ cal.mol ⁻¹	$-\frac{Rd \log p^{(\beta)}(\alpha)}{d(1/T)}$ cal.mol ⁻¹	$ \tilde{u}^{(\alpha)} $ cal.mol ⁻¹	$ \tilde{u}^{(\alpha)} $ cal.mol ⁻¹	$\Delta = \tilde{u}^{(\alpha)} - \tilde{u}^{(\alpha)} $
NiCl ₂	3 635,0	4 527,95	3 436,7	3 320,5 à 79,6 K	116
				3 059,1 à 89,4 K	378
CoCl ₂	3 618,6	4 483,1	3 436,3	3 209,8	226
FeCl ₂	3 610,9	4 658,4	3 427,7	3 073,9	344
NiBr ₂	3 666,9	4 521,1	3 493,8	3 191,9	302
CoBr ₂	3 522,8	4 706,4	3 209,1	3 092,8	116
FeBr ₂	3 560,2	4 608,5	3 314,2	3 118,8	195
MnI ₂	3 417,3	4 436,4	3 183,2	3 008,3	175
PbI ₂		4 224,1		3 256,8 à 69,0 K	
				3 213,1 à 78,8 K	
				3 055,4 à 86,7 K	

Malgré cette incertitude élevée, nous voyons (Tableau VI.6) que l'écart Δ :

$$\Delta = |u^{(\alpha)}| - |\tilde{u}^{(\alpha)}| \quad (13)$$

est significatif et, de plus, toujours positif. En effet, la valeur mesurée directement $|\tilde{u}^{(\alpha)}|$ est systématiquement plus petite que celle obtenue indirectement $|u^{(\alpha)}|$. Cette différence Δ semble également diminuer avec la température (NO-NiCl₂, NO-PbI₂).

La présence de lacunes pouvant expliquer difficilement ce phénomène puisque nous sommes loin de la température critique de la transition $g \longrightarrow \alpha$, nous avançons une autre hypothèse : il existe du monomère dans la phase adsorbée α et son taux croît avec la température. Ceci est analogue à ce qui est observé en phase liquide volumique : le liquide est dimérisé à plus de 98 % au point de fusion ($T_F = 109,5$ K) alors qu'au point critique ($T_c(3D) = 180,3$ K) le taux de dimère est devenu beaucoup plus faible.

En phase 2D α il se produirait donc l'équilibre thermodynamique :



Si pour une mole de monoxyde d'azote adsorbée, les quantités de monomère et de dimère sont respectivement $(1 - 2x)$ et x l'enthalpie d'une mole de monoxyde d'azote en phase α s'écrit :

$$h_T^{(\alpha)} = x(h_{(\text{NO})_2}^{(\alpha)} - 2h_{(\text{NO})}^{(\alpha)}) + h_{(\text{NO})}^{(\alpha)} \quad (14)$$

soit

$$h_T^{(\alpha)} = x \Delta h_D^{(\alpha)} + h_{(\text{NO})}^{(\alpha)} \quad (15)$$

où

$$\Delta h_D^{(\alpha)} = h_{(\text{NO})_2}^{(\alpha)} - 2h_{(\text{NO})}^{(\alpha)} < 0 \quad (16)$$

$h_{(\text{NO})_2}^{(\alpha)}$ et $h_{\text{NO}}^{(\alpha)}$ étant les enthalpies molaires d'adsorption de $(\text{NO})_2$ et de NO .

$\Delta h_D^{(\alpha)}$, qui représente l'enthalpie de dimérisation d'une molécules de $(\text{NO})_2$ en phase α , est négatif ; ainsi $h_T^{(\alpha)}$ est une fonction décroissante de x , fraction molaire de dimère dans la phase α , qui lui-même est une fonction décroissante de la température.

Aussi l'enthalpie d'adsorption $h_T^{(\alpha)}$ et par suite $\tilde{u}^{(\alpha)}$ peuvent varier notablement avec la température, $|\tilde{u}^{(\alpha)}|$ devenant plus élevé lorsque la température diminue. Une non dimérisation totale de la phase α explique bien le résultat expérimental observé.

VI.5 - Entropies des phases α et β

Les entropies d'adsorption que nous avons mesurées, sont données dans le Tableau VI.6. Pour l'ensemble des couples NO-adsorbant que nous avons étudiés, l'entropie de la phase dense α est comprise entre 10,3 et 13,5 cal.mol⁻¹.K⁻¹ et celle de la phase β entre 6,1 et 8,9 cal.mol⁻¹.K⁻¹.

$\tilde{s}^{(\alpha)}$ étant très différent de $\tilde{s}^{(\beta)}$, la détermination de l'entropie suffit à préciser le type de transition observée : $g \longrightarrow \alpha$ ou $g \longrightarrow \beta$. Cela est surtout intéressant dans les cas où nous n'observons qu'une seule transition de phase dans le domaine de température étudié (NO sur halogénures de cadmium, CaI_2 et MgBr_2). En effet, si la détermination des encombrements du dimère dans les différentes phases adsorbées nous avaient déjà permis de conclure pour CdCl_2 , CdBr_2 et MgBr_2 , il n'en était pas de même pour CdI_2 et CaI_2 , échantillons trop peu uniformes pour permettre des mesures précises de $\zeta^{(\alpha)}$ et $\zeta^{(\beta)}$. Un simple examen du Tableau VI.6 montre bien que la transition observée sur CaI_2 est du type $g \longrightarrow \alpha$ et celle sur CdI_2 du type $g \longrightarrow \beta$, comme nous l'avons dit au chapitre précédent.

TABLEAU VI.6

Entropies des phases 2D α et β et du NO solide 3D

Adsorbant	Paramètre de l'adsorbant en Å	Phase α			Phase β		
		$\tilde{s}^{(\alpha)}$ cal.mol ⁻¹ . K ⁻¹	$\langle T \rangle$ (K)	$s^{(\infty)}$ cal.mol ⁻¹ . K ⁻¹	$\tilde{s}^{(\beta)}$ cal.mol ⁻¹ . K ⁻¹	$\langle T \rangle$ (K)	$s^{(\infty)}$ cal.mol ⁻¹ . K ⁻¹
NiCl ₂	3,543	10,29	79,6	7,17	6,09	71,7	6,45
		13,40	89,4	8,05			
CoCl ₂	3,544	11,38	83,5	7,52	6,26	76,8	6,92
FeCl ₂	3,578	12,74	88,15	7,94	6,36	80,2	7,23
NiBr ₂	3,65	12,32	85,35	7,69	6,48	78,55	7,08
CoBr ₂	3,68	13,24	88,4	7,96	8,25	83,2	7,50
FeBr ₂	3,74	12,73	91,2	8,20	7,74	83,1	7,49
MgBr ₂	3,81	-	-	-	8,44	90,5	8,14
CdCl ₂	3,945	-	-	-	8,08	86,2	7,76
CoI ₂	3,96	-	-	-	8,60	86,5	7,79
CdBr ₂	3,985	-	-	-	8,87	86,4	7,78
MnI ₂	4,16	13,53	90,2	8,12	8,86	82,7	7,45
CdI ₂	4,24	-	-	-	8,65	74,8	6,73
CaI ₂	4,48	13,26	87,5	7,88	-	-	-
PbI ₂	4,555	10,57	69,0	6,20	-	-	-
		11,25	75,8	6,83	-	-	-
		13,14	86,7	7,81	-	-	-

1) Phase 2D dense β

Dans l'étude de la condensation 2D des gaz rares sur les halogénures lamellaires, une idée qui s'est avérée particulièrement fructueuse / 3 , 10 / a consisté à comparer les couches adsorbées au plan superficiel le plus dense de l'adsorbat solide, l'entropie de ce plan étant prise égale à $s^{(\infty)}$. Ce plan peut en effet être considéré comme une couche adsorbée se formant au cours d'une condensation 2D et se trouvant à une distance infinie d'un adsorbant quelconque. Ce point de vue est largement justifié par l'ensemble des conséquences qu'il entraîne. En particulier, lorsqu'on a toutes les raisons de penser à priori qu'une couche adsorbée (n) est peu différente d'un tel plan, qui est un plan cristallographique (111), on trouve en effet $\tilde{s}^{(n)} - s^{(\infty)} \approx 0$ / 15 /.

Pour NO sur les halogénures lamellaires nous trouvons pour la phase β une entropie comprise entre 6,1 et 8,9 cal.mol⁻¹.K⁻¹ et donc proche de $s^{(\infty)}$ qui vaut 7,5 cal.mol⁻¹.K⁻¹. Ceci suggère que la phase β a une structure proche de celle du plan le plus dense de (NO)₂ solide, c'est-à-dire de celle du plan (001). Une telle idée nous avait déjà été suggérée au paragraphe VI.1 par les valeurs de l'encombrement $\zeta^{(\beta)}$ des molécules en phase β . Il est extrêmement encourageant de constater que deux résultats expérimentaux aussi différents conduisent à la même conclusion.

Une autre conclusion intéressante, qui résulte de l'étude de l'adsorption des gaz rares et du méthane sur les halogénures lamellaires, est que la surface adsorbante a une influence sur la structure de la couche adsorbée / 3 - 5 , 10 /. On peut définir une incompatibilité dimensionnelle adsorbat-adsorbant :

$$i = \frac{a - d}{d} \quad (17)$$

a étant la distance entre deux ions halogènes dans le plan de clivage de l'adsorbant et d la distance entre deux atomes d'adsorbat dans le plan de densité maximum de l'adsorbat solide.

La différence d'entropie ($s^{(1)} - s^{(\infty)}$) est minimum pour une compatibilité parfaite ($a = d$) ; elle augmente linéairement lorsque l'incompatibilité dimensionnelle s'élève. L'explication est simple pour i positif : les molécules adsorbées restent dans les puits de potentiel de l'adsorbant, le film adsorbé est un plan (111) d'adsorbat solide dilaté linéairement de i .

Nous avons vu au Chapitre IV que dans le plan (001) les molécules de $(\text{NO})_2$ sont disposées selon un arrangement quasi-compact avec une valeur de d proche de $3,9 \text{ \AA}$. Si les molécules de $(\text{NO})_2$ se comportaient comme celles d'un gaz rare on devrait donc s'attendre à voir la différence d'entropie ($\tilde{s}^{(\beta)} - s^{(\infty)}$) présenter un minimum vers $a = 3,9 \text{ \AA}$. Dans la figure VI.3 nous avons représenté les différences d'entropie ($\tilde{s}^{(\beta)} - s^{(\infty)}$) en fonction du paramètre cristallin de l'adsorbant. On constate que pour $a > 3,9 \text{ \AA}$ ($\tilde{s}^{(\beta)} - s^{(\infty)}$) croît à peu près linéairement comme pour les gaz rares ; la pente de la droite est égale à environ $15 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Si l'on avait porté la différence d'entropie pour le dimère qui est la molécule effectivement adsorbée, on aurait trouvé une pente double et donc voisine de celle observée pour l'argon sur les halogénures lamellaires / 5 / qui est de $26 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Dans le cas présent nous ne connaissons pas, comme pour les gaz rares, les coefficients thermostatiques du solide qui permettraient une estimation de la pente de cette droite.

Mais sur la figure VI.3 il n'apparaît pas de minimum de l'entropie comme pour les gaz simples. ($\tilde{s}^{(\beta)} - s^{(\infty)}$) semble continuer à décroître pour des valeurs du paramètre de l'adsorbant inférieures à $3,9 \text{ \AA}$. En fait, il est assez difficile de conclure car les résultats expérimentaux sont assez dispersés pour $a < 3,9 \text{ \AA}$. Le manque de précision résulte de ce que les pressions de la transition $g \rightarrow \beta$ deviennent alors très faibles, souvent inférieures à 10^{-2} torr.

De toutes façons, il ne serait pas surprenant que les résultats expérimentaux relatifs à l'entropie soient moins simples que pour les gaz rares. D'abord le réseau formé par les molécules de $(\text{NO})_2$ n'est pas compact, il s'en faut de 2,6 % (Chapitre

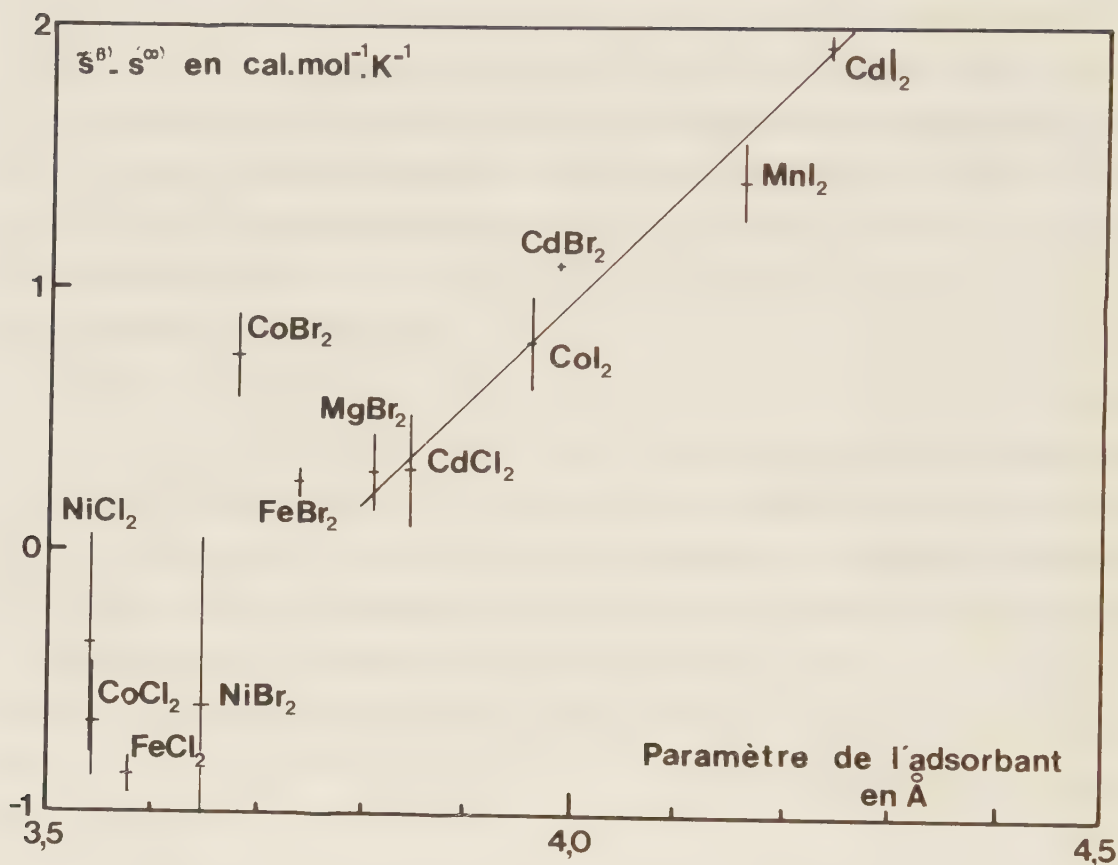


Figure VI.3 - Variation de $\tilde{s}^{(\beta)} - s^{(\infty)}$ avec le paramètre de l'adsorbant. Les barres d'erreur sur Δs représentent les écarts types obtenus sur les ordonnées à l'origine des droites $\log p_{(g)}^{(\beta)} = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Cela ne donne qu'une idée de la précision des mesures expérimentales mais non l'incertitude réelle qui est peut-être plus élevée.

IV), et surtout les mouvements internes des molécules de $(\text{NO})_2$ peuvent être perturbés par la présence de l'adsorbant. Si la couche adsorbée se dilate, cela peut entraîner un changement dans le mouvement de rotation des molécules adsorbées. En outre, l'énergie de liaison entre deux molécules de monomère étant relativement faible, une perturbation des vibrations relatives à cette liaison peut également intervenir.

2) Phase 2D dense α

L'entropie déterminée pour cette phase cristalline 2D, $10,3 \leq \tilde{s}^{(\alpha)} \leq 13,5 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, est d'environ 50 % plus élevée que celle du solide 3D à la même température, $s^{(\infty)} = 7,5 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (Tableau VI.6). Il nous faut remarquer que la borne supérieure de $\tilde{s}^{(\alpha)}$ correspond à l'entropie du liquide 3D : $s_l = 13,8 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à $T_f = 109,49 \text{ K} / 16 /$. Mais ceci ne suffit cependant pas pour conclure que la phase α est un liquide. On a, par exemple, de bonnes raisons de penser que des couches de gaz rares d'entropie relativement élevées sont cependant des phases cristallines / 3 - 5 , 10 /. Pour une molécule aussi complexe que $(\text{NO})_2$ et pour une disposition de cette molécule en phase adsorbée très différente de celle que l'on trouve en phase solide 3D, une différence d'entropie aussi élevée n'a rien de surprenant. Etant donné le nombre de degrés de liberté dont il faut tenir compte, une estimation à priori de cette entropie par la thermodynamique statistique a peu de chance d'être réaliste.

Aucune corrélation ne peut être mise en évidence lorsque l'on porte $(\tilde{s}^{(\alpha)} - s^{(\infty)})$ en fonction du paramètre cristallin de l'adsorbant comme nous l'avons fait pour la phase β . Par contre, si nous traçons la courbe :

$$\tilde{s}^{(\alpha)} = \tilde{s}^{(\alpha)}(T) \quad (18)$$

nous notons (figure VI.4) une tendance de l'entropie de la phase α à croître avec la température. Sur cette figure nous avons joint les deux points expérimentaux obtenus pour le couple NO-NiCl_2 .

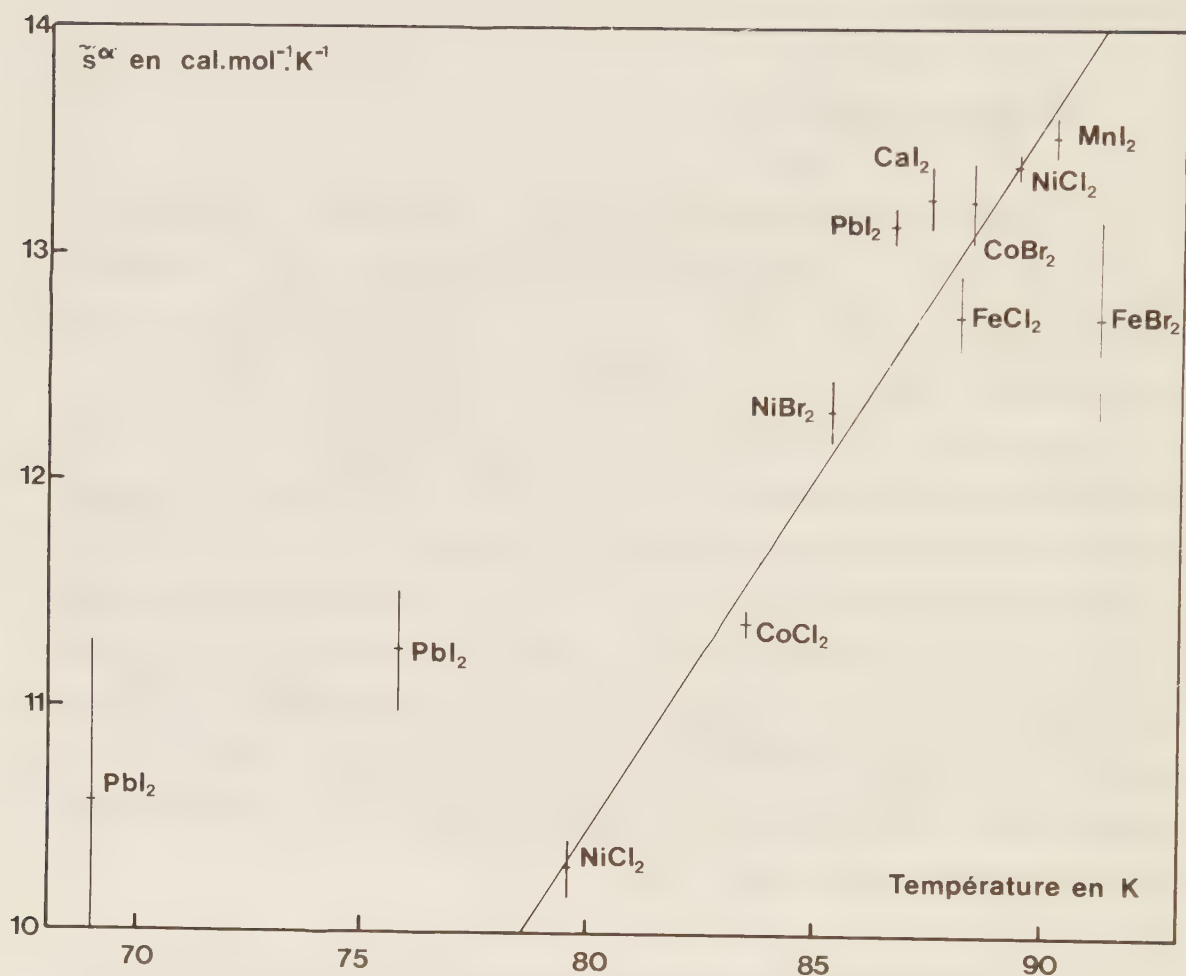


Figure VI.4 - Variation de $\tilde{s}^\alpha$ en fonction de la température.

Les barres d'erreur sur $\tilde{s}^\alpha$ représentent les écarts-types obtenus sur les ordonnées à l'origine des droites $\log p_{(g)}^{(\alpha)} = f(1/T)$. Cela ne donne qu'une idée de la précision des mesures expérimentales mais non l'incertitude réelle qui est peut être plus élevée.

Cette variation de $\tilde{z}^{(\alpha)}$ avec T est évidemment liée à celle de $\tilde{u}^{(\alpha)}$ que nous avons déjà discutée au paragraphe précédent et que nous avons interprétée comme résultant de la présence en phase α d'un certain taux de monomère croissant avec la température.

VI.6 - Energies internes des phases α et β

Le Tableau VI.7 récapitule les énergies d'adsorption d'une molécule de NO en phase α et en phase β sur les divers halogénures étudiés. Ce tableau peut se résumer sous la forme des inégalités suivantes :

$$3\,972 \leq h^{(g)} - \tilde{u}^{(\beta)} \leq 4\,242 \text{ cal.mol}^{-1} \quad (19)$$

$$3\,539 \leq h^{(g)} - \tilde{u}^{(\alpha)} \leq 3\,903 \text{ cal.mol}^{-1} \quad (20)$$

et
$$253 \leq \Delta' \leq 475 \text{ cal.mol}^{-1} \quad (21)$$

Δ' étant la différence d'énergie d'adsorption d'une molécule de NO en phase α et en phase β sur un même adsorbant.

Il est intéressant de comparer ces énergies d'adsorption à l'énergie de sublimation du monoxyde d'azote solide 3D qui est de (Chapitre IV) :

$$h^{(g)} - u^{(\infty)} = 4\,000 \text{ cal.mol}^{-1} \quad (22)$$

Nous voyons que la phase β est à peine plus attirée par l'adsorbant qu'un plan de densité maximum de $(\text{NO})_2$ par l'adsorbat solide. La valeur la plus élevée de $u^{(\infty)} - \tilde{u}^{(\beta)}$ est seulement de 257 cal.mol^{-1} et la plus petite valeur, obtenue pour le couple NO-CdI₂, est même négative :

$$u^{(\infty)} - \tilde{u}^{(\beta)} = -10 \text{ cal.mol}^{-1}$$

TABLEAU VI.7

Energies d'adsorption en phases α et β

Adsorbant	$h^{(g)} - \tilde{u}^{(\beta)}$ cal.mol ⁻¹	$h^{(g)} - \tilde{u}^{(\alpha)}$ cal.mol ⁻¹	$\Delta' = (h^{(g)} - \tilde{u}^{(\beta)}) - (h^{(g)} - \tilde{u}^{(\alpha)})$ cal.mol ⁻¹
NiCl ₂	4 156,8	3 903,3	253,5
		3 718,0	438,8
CoCl ₂	4 179,7	3 822,8	356,9
FeCl ₂	4 198,3	3 723,0	475,3
NiBr ₂	4 241,5	3 819,3	422,2
CoBr ₂	4 133,5	3 743,8	389,7
FeBr ₂	4 170,1	3 791,7	378,4
MgBr ₂	4 103,3	-	-
CdCl ₂	4 147,7	-	-
CoI ₂	4 168,9	-	-
CdBr ₂	4 117,9	-	-
MnI ₂	4 024,1	3 673,4	350,7
CdI ₂	3 972,4	-	-
CaI ₂	-	3 539,1	-
PbI ₂	-	3 757,8	-
		3 766,5	
		3 693,3	

(Chapitre V , Résultats expérimentaux). Quant à la phase α son énergie d'adsorption est toujours inférieure à l'énergie de sublimation du solide 3D : cette phase n'existe que grâce à son entropie élevée. Une telle marche est donc appelée à disparaître lorsque la température diminue, la pression de transition devenant alors supérieure à la pression de condensation 3D. Excepté pour le couple NO-CaI₂ (figures V.1 et V.2), cette température de disparition de la transition $g \longrightarrow \alpha$ est inférieure à la température du point triple 2D et ne peut donc pas être mise en évidence .

La phase α , où les quatre atomes de la molécule de (NO)₂ reposent sur la surface de l'adsorbant, est plus attirée par ce dernier que la phase β où les molécules de dimère sont debout. Par contre, les interactions latérales sont beaucoup plus favorables pour la phase β que pour la phase α , si bien que le bilan énergétique global est favorable à la phase β .

Une possibilité précédemment envisagée pour la transition $\alpha \longrightarrow \beta$ était une dimérisation du film adsorbé / 7 , 8 /. Nous voyons que cette hypothèse est improbable par suite de la faible différence entre $|\tilde{u}^{(\alpha)}|$ et $|\tilde{u}^{(\beta)}|$ qui est inférieure à 500 cal.mol⁻¹. Cette différence est beaucoup plus petite que la chaleur de dimérisation d'une molécule de NO en phase condensée puisque nous avons vu (Chapitre IV) que celle-ci est estimée à 1 800 cal.mol⁻¹ / 17 /.

Si la phase α n'était pas dimérisée il nous faudrait alors comparer son énergie d'adsorption à l'énergie de sublimation d'un solide hypothétique constitué de molécules de NO non dimérisées. Une estimation d'une telle grandeur nous est donnée par la moyenne des enthalpies de sublimation de N₂ / 18 / et de O₂ / 19 / :

$$\frac{1}{2} (1\,650 + 1\,950) = 1\,800 \text{ cal.mol}^{-1} \quad (23)$$

Or l'énergie d'adsorption d'un adsorbat est fonction de l'énergie de sublimation du solide 3D / 3 , 4 /. Celle d'un solide hypothétique constitué de mono-

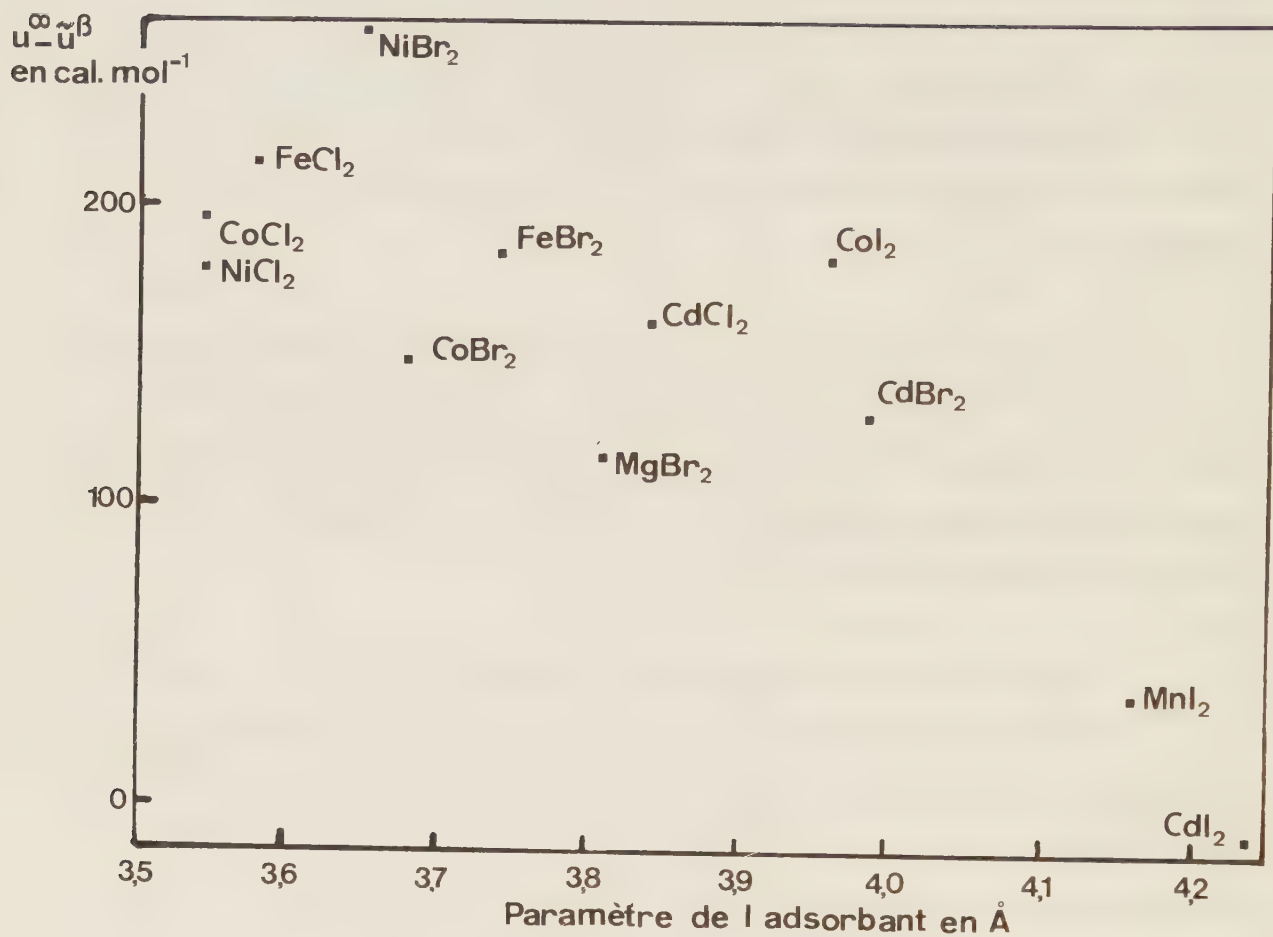


Figure VI.5 - Variation de $u^{(\infty)} - \tilde{u}^{(\beta)}$ en fonction du paramètre de l'adsorbant.

mères étant proche de celle de l'argon ($h^{(g)} - h^{(\infty)}(\text{Ar}) = 1\,900 \text{ cal.mol}^{-1}$), les chaleurs d'adsorption du NO sur les halogénures lamellaires devraient donc être voisines de celles observées pour l'argon, c'est-à-dire $2\,400 \text{ cal.mol}^{-1}$ environ / 5, 10 /. Or nous observons des valeurs de ($h^{(g)} - \tilde{u}^{(\alpha)}$) supérieures d'un tiers. Il est donc difficile d'échapper à la conclusion que la phase α est déjà largement dimérisée.

Dans la figure VI.5 nous avons porté ($u^{(\infty)} - \tilde{u}^{(\beta)}$) en fonction du paramètre de l'adsorbant. Cette figure semble indiquer une certaine décroissance de l'énergie d'adsorption lorsque le paramètre de l'adsorbant croît. Toutefois les points expérimentaux sont très dispersés, comme pour l'entropie. Dans les deux cas, les données ne sont sans doute pas suffisamment précises pour se prêter à une analyse. En fait, nous allons discuter au prochain paragraphe une donnée connue avec une plus grande précision, l'énergie libre, dont les variations reflèteront, dans une certaine mesure, celles de l'énergie interne.

VI.7 - Energies libres des phases α et β

1 - Introduction

La différence d'énergie libre entre l'adsorbant solide et une phase adsorbée quelconque, par exemple la phase β , est donnée par la relation :

$$RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(\beta)}} \approx f^{(\infty)} - f^{(\beta)} \quad (24)$$

Le grand avantage de la grandeur $f^{(\infty)} - f^{(\beta)}$ par rapport à $u^{(\infty)} - \tilde{u}^{(\beta)}$ est qu'elle est connue avec une bien meilleure précision. En effet, la précision sur la mesure des pressions avec notre jauge de Mc LEOD modifiée étant supérieure à 1 % (Chapitre II), nous avons :

$$|\Delta (f^{(\infty)} - f^{(\beta)})| = 2 RT \frac{\Delta p}{p} \quad (25)$$

soit

$$|\Delta (f^{(\infty)} - f^{(\beta)})| < 5 \text{ cal.mol}^{-1} \quad (26)$$

alors que nos écarts-types sur $u^{(\infty)} - \tilde{u}^{(\beta)}$ sont environ quatre fois plus élevés.

2 - Rappels concernant l'adsorption des gaz rares et du méthane sur les halogénures lamellaires

Avant de passer à l'interprétation de nos données expérimentales, il nous faut rappeler un certain nombre de faits expérimentaux et théoriques qui se sont dégagés de l'étude de l'adsorption des gaz rares et du méthane sur les halogénures lamellaires.

Imaginons qu'on puisse séparer $f^{(\infty)} - f^{(1)}$, l'indice (1) étant relatif à une première couche 2D, en une contribution relative à l'interaction "perpendiculaire" (avec l'adsorbant) et une contribution relative à l'interaction "latérale" (avec l'adsorbat) :

$$f^{(\infty)} - f^{(1)} = (f_{\perp}^{(\infty)} - f_{\perp}^{(1)}) + (f_{\parallel}^{(\infty)} - f_{\parallel}^{(1)}) \quad (27)$$

Ceci a déjà été fait par LARHER / 3 , 10 / puis par NARDON / 4 / lorsqu'ils étudiaient l'adsorption des gaz rares et du méthane sur les halogénures lamellaires. Une constatation expérimentale intéressante de ces auteurs est que, contrairement à l'énergie interne et à l'entropie, $f^{(\infty)} - f^{(1)}$ semble varier très peu avec l'incompatibilité dimensionnelle. Ce point était souligné dès 1968 par LARHER / 20 /, et devait le conduire à négliger la variation de l'énergie libre avec l'incompatibilité dimensionnelle.

La contribution entropique dans $f_{\perp}^{(\infty)} - f_{\perp}^{(1)}$ étant faible, la grandeur $RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}}$ fournit donc une estimation de l'énergie d'attraction des adsorbats par

les adsorbants. LARHER et NARDON / 3 , 4 / constataient notamment que les adsorbats (Kr , Xe , CH₄) étaient d'autant plus attirés par un adsorbant que le numéro atomique de l'anion superficiel était élevé, la différence entre chlorures et bromures étant bien plus nette que celle entre bromures et iodures.

Les premiers résultats semblaient confirmer le point de vue généralement admis que dans un sel le cation métallique ne joue qu'un rôle secondaire dans l'attraction de l'adsorbat gazeux par l'adsorbant / 21 /. Toutefois l'étude ultérieure de l'adsorption du méthane sur CaI₂ par NARDON / 4 / puis de l'adsorption du krypton sur le même substrat par NARDON et LARHER / 22 / devait conduire ces auteurs à réviser ce point de vue. Le cation intervient, mais indirectement : l'anion attire d'autant moins que la liaison M-X est de caractère ionique plus prononcé. L'étude de l'adsorption de l'argon sur MgBr₂ et FeCl₃ par MILLOT / 5 / étaye bien cette interprétation. Il faut donc prendre en considération l'échelle d'électro-négativité, que nous donnons ci-dessous (Tableau VI.8), si on veut rendre compte de l'énergie d'interaction adsorbat-adsorbant.

TABLEAU VI.8

Electronégativités de différents éléments, ayant un degré d'oxydation égal à deux, calculé par ALLRED / 23 / d'après la méthode de PAULING .

Mg	Ca	Mn	Fe	Co	Ni	Cd	Pb
1,31	1,00	1,55	1,83	1,88	1,91	1,69	1,87

Enfin, il faut signaler que l'idée que $f_{//}^{(\infty)} - f_{//}^{(1)}$ est nul ne constitue qu'une première approximation valable seulement aux faibles valeurs de l'incompatibilité. Dans une étude exhaustive de l'adsorption de l'argon sur les halogénures lamellaires, MILLOT / 5 /, travaillant sur un large domaine d'incompatibilité dimensionnelle, met en évidence une variation de $f^{(\infty)} - f^{(1)}$ avec cette incompatibilité.

tibilité. LARHER propose d'en rendre compte en faisant un développement en série au second ordre de $f^{(\infty)} - f^{(1)}$.

Si on dilate un solide à température constante à partir d'une pression nulle, on a :

$$f(r) - f(r_o) = \left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)_T (r - r_o) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial r^2}\right)_T (r - r_o)^2 \quad (28)$$

$\frac{r - r_o}{r_o}$ étant la dilatation linéaire, on en déduit aisément :

$$f(r) - f(r_o) = \frac{9}{2} \frac{v}{\chi} \left(\frac{r - r_o}{r_o}\right)^2 \quad (29)$$

où v est le volume molaire du solide et χ sa compressibilité isotherme. Ayant deux fois moins de plus proches voisins en deux dimensions qu'en trois, six au lieu de douze, on peut écrire que la variation d'énergie libre parallèle est sensiblement :

$$\Delta f_{//} \approx \frac{9}{4} \frac{v}{\chi} \left(\frac{r - r_o}{r_o}\right)^2 \quad (30)$$

Nous n'avons pas les données nécessaires au calcul du coefficient $\frac{9v}{4\chi}$ pour le monoxyde d'azote solide. Il nous faut cependant signaler un point intéressant constaté par MILLOT / 5 / pour les gaz rares solides en se basant sur les données obtenues par ANDERSON et SWENSON / 24 /. Ce coefficient décroît avec la température ; ainsi de 60 K à 80 K il passe de 4,305 cal.mol⁻¹ à 3,169 cal.mol⁻¹ pour l'argon. En outre à des températures réduites correspondantes le rapport $\frac{\chi}{v \cdot \Delta h_s}$, où Δh_s est la chaleur de sublimation, a la même valeur pour tous les gaz.

3 - Phase β

Pour cette phase dense nous avons :

$$f^{(\infty)} - f^{(\beta)} = (u^{(\infty)} - u^{(\beta)}) - T (s^{(\infty)} - s^{(\beta)}) \quad (31)$$

Une première difficulté apparaît : selon la valeur de T choisie la variation de $f^{(\infty)} - f^{(\beta)}$ d'un adsorbant à l'autre pourra être différente. C'est pourquoi nous avons porté dans le Tableau VI.9, pour chaque couple NO-adsorbant, deux valeurs de $f^{(\infty)} - f^{(\beta)}$: l'une obtenue à la température moyenne de nos expériences et l'autre à 82 K. Du fait que $s^{(\infty)} - s^{(\beta)}$ reste faible, les deux valeurs obtenues sont voisines entre elles sauf dans le cas de CdI_2 . Néanmoins même pour cet adsorbant la différence reste suffisamment faible pour ne pas modifier sensiblement l'aspect de la figure VI.6, où nous avons porté $f^{(\infty)} - f^{(\beta)}$ en fonction du paramètre de l'adsorbant.

Sur cette figure VI.6 nous avons tracé des courbes reliant entre eux les points relatifs à une même famille d'halogénures. On constate que le point correspondant au couple NO- MgBr_2 se trouve alors nettement en dehors de la courbe des bromures. Avec l'argon MILLOT / 5 / observe un comportement analogue. Il s'agit d'un résultat attendu étant donné le caractère très électropositif du magnésium par rapport à Ni, Co, Fe, Cd (Tableau VI.8). L'absence d'un point expérimental pour CaI_2 sur cette figure VI.6 relève évidemment de la même interprétation.

Il existe dans la littérature diverses échelles d'électronégativité / 23, 25 - 27 / obtenues à partir de différentes propriétés. L'accord entre elles est souvent bon, mais néanmoins nous ne pouvons affirmer que de faibles différences d'électronégativité (Tableau VI.8) soient significatives. Y rattacher de faibles écarts aux courbes moyennes de la figure VI.6 serait hasardeux. Mais il convient cependant de noter que les signes de l'écart à la courbe moyenne ne varient pas d'un adsorbant à l'autre. Ainsi NiCl_2 attire le krypton / 3, 10 /, le xénon / 3, 10 /, le

TABLEAU VI.9

Energie libre de la phase β

Adsorbant	$\langle T \rangle$ (K)	$f^{(\infty)} - f^{(\beta)}$ en cal.mol ⁻¹	
		à $\langle T \rangle$	à 82 K
NiCl ₂	71,70	148	148
CoCl ₂	76,80	140	139
FeCl ₂	80,20	142	140
NiBr ₂	78,55	204	205
CoBr ₂	83,20	208	207
FeBr ₂	83,10	203	204
MgBr ₂	90,50	142	138
CdCl ₂	86,20	186	184
CoI ₂	86,50	249	245
CdBr ₂	86,40	223	218
MnI ₂	82,70	152	151
CdI ₂	74,80	129	146
PbI ₂	62,0	49,5	

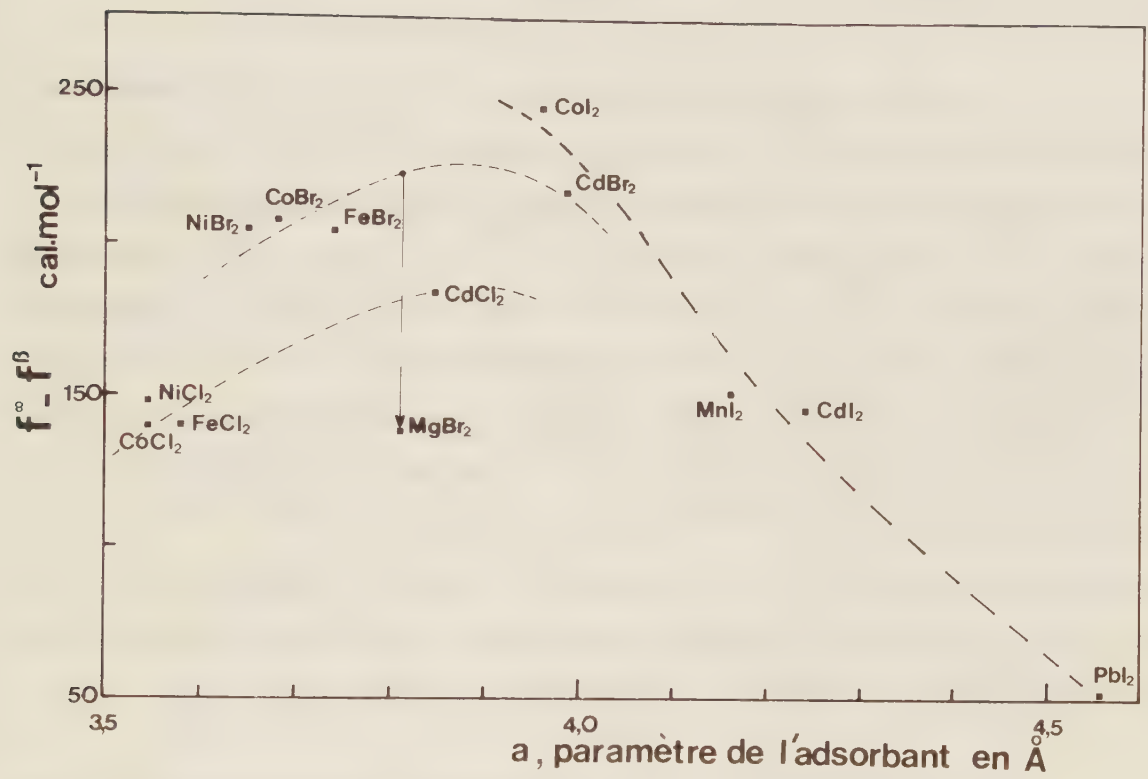


Figure VI.6 - Energie libre de la phase β .

méthane / 4 /, l'argon / 5 / et NO plus que FeCl_2 ou CoCl_2 . De même MnI_2 attire sensiblement moins que les autres iodures / 5 /.

Si on considère maintenant les courbes moyennes on retrouve le fait déjà observé par LARHER / 3 , 10 / et NARDON / 4 / que les chlorures attirent l'adsorbat gazeux beaucoup moins que les bromures.

A maints égards les résultats obtenus avec NO s'accordent donc avec ceux observés pour les gaz simples. Par contre, on constate une différence notable pour ce qui concerne la variation de l'énergie libre avec l'incompatibilité dimensionnelle. Alors qu'avec les gaz simples la variation de $f^{(\infty)} - f^{(1)}$ avec i reste beaucoup plus faible que celle de $u^{(\infty)} - u^{(1)}$, avec NO la première est la seule qui puisse être mise en évidence. Sans doute un manque de précision sur $u^{(\infty)} - \tilde{u}^{(\beta)}$ est-il en partie responsable de cet état de fait ; toutefois il est bien difficile d'échapper à la conclusion que les variations de $f^{(\infty)} - f^{(\beta)}$ ne peuvent être nettement inférieures à celles possibles de $u^{(\infty)} - \tilde{u}^{(\beta)}$. En outre on constate que $f^{(\infty)} - f^{(\beta)}$ a un maximum pour une valeur de a proche de $3,9 \text{ \AA}$ qui est la distance moyenne entre deux $(\text{NO})_2$ plus proches voisins dans le plan (001). Ce fait étaye fortement l'idée que la structure de la couche β est bien comparable à celle de ce plan.

Nous avons noté que pour les gaz rares le coefficient de l'équation (30) augmente lorsque la température diminue ; on s'attend à ce qu'il en soit de même pour NO solide. Ceci a donc pour conséquence qu'un abaissement de la température accentue la variation de $f^{(\infty)} - f^{(\beta)}$ avec le paramètre de l'adsorbant. Or pour les gaz rares $f^{(\infty)} - f^{(1)}$ a été mesuré en général à une température réduite de l'ordre de 0,45. Pour le monoxyde d'azote l'évaluation d'une température réduite pose un problème. En effet, en phase condensée nous avons le dimère alors qu'au point critique 3D il y a surtout du monomère. Nous proposons d'utiliser la loi des états correspondants pour estimer un point critique hypothétique pour $(\text{NO})_2$. Dans le Tableau VI.10 nous avons porté $\frac{\Delta h_v}{T_c (3D)}$ pour différentes substances, Δh_v est

l'enthalpie de vaporisation ; on constate que ce rapport est à peu près constant ($\approx 10,5 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) pour tous les gaz sauf pour le monoxyde d'azote.

TABLEAU VI.10

Valeurs du rapport $\frac{\Delta h_v}{T_c(3D)}$ pour différents composés

Gaz	$\frac{\Delta h_v}{T_c(3D)}$ en $\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Ar	10,33
Kr	10,31
Xe	10,43
CH ₄	10,23
O ₂	10,54
N ₂	10,57
CO	10,84
NO	18,28

L'énergie de vaporisation du monoxyde d'azote étant de $3\,293 \text{ cal.mol}^{-1}$ / 16 /, celle de $(\text{NO})_2$ serait de :

$$2 \times 3\,293 - 2\,700 = 3\,886 \text{ cal.mol}^{-1} \text{ de } (\text{NO})_2 \quad (32)$$

où les $2\,700 \text{ cal.mol}^{-1}$ de $(\text{NO})_2$ sont relatifs à la dimérisation du NO gazeux (Tableau IV.2). L'application de la loi des états correspondants conduit donc à une valeur hypothétique de $T_c(3D)$ de $(\text{NO})_2$ égale à 370 K. Ainsi, bien que cette valeur soit sans doute une borne supérieure, car le rapport $\frac{\Delta h_v}{T_c(3D)}$ a une légère

tendance à croître avec la complexité de la molécule, nos expériences seraient faites à des températures réduites proches de 0,2 , beaucoup plus faibles que celles auxquelles ont été faites les mesures avec Ar , Kr et CH₄. On aurait donc une valeur de $\frac{v}{\chi \Delta h}$ beaucoup plus forte. En outre, l'énergie de sublimation hypothétique de (NO)₂ est bien plus élevée que pour les gaz rares. L'énergie de sublimation du monoxyde d'azote étant de 4 000 cal.mol⁻¹ (NO) (voir Chapitre IV) on peut estimer que celle d'une mole de (NO)₂ est de l'ordre de :

$$2 \times 4\,000 - 2\,700 = 5\,300 \text{ cal.mol}^{-1} \quad (33)$$

alors que pour les gaz rares nous avons : 1 900 cal.mol⁻¹ pour l'argon, 2 780 cal.mol⁻¹ pour le krypton et 3 800 cal.mol⁻¹ pour le xénon. Ainsi $\frac{v}{\chi}$ pourrait, dans nos conditions expérimentales, être bien plus élevé que dans les conditions expérimentales où ont été faites les mesures avec les gaz rares. Ceci pourrait, en partie au moins, expliquer qu'on observe de façon plus nette une variation de $f^{(\infty)} - f^{(\beta)}$ avec l'incompatibilité dimensionnelle.

Au paragraphe VI.6 nous avons constaté que la phase β est peu attirée par les adsorbants. Cette phase dense 2D peut être assimilée à deux couches superposées de monomères. Dans ce même paragraphe nous avons estimé que la chaleur de sublimation d'un solide qui serait constitué de monomères serait proche de l'énergie de sublimation de l'argon. En conséquence, les énergies d'adsorption d'une molécule de monomère et d'un atome d'argon devraient être voisines / 3 , 4 , 10 /. On sait / 3 , 5 , 10 / que l'énergie d'interaction perpendiculaire pour un atome d'argon adsorbé sur un halogénure lamellaire est en moyenne de 550 cal.mol⁻¹ en première couche et de 100 cal.mol⁻¹ en deuxième couche. On peut donc estimer que l'énergie d'interaction perpendiculaire d'une molécule de dimère en phase β doit être proche de 650 cal.mol⁻¹. Pour le couple NO-Col₂ dont la compatibilité dimensionnelle est bonne, on aura :

$$f_{//}^{(\infty)} - f_{//}^{(\beta)} \approx 0 \quad (34)$$

si bien que (Tableau VI.9) :

$$f_{\perp}^{(\infty)} - f_{\perp}^{(\beta)} \approx f^{(\infty)} - f^{(\beta)} = 245 \text{ cal.mol}^{-1} \quad (35)$$

L'énergie d'interaction perpendiculaire pour une molécule de dimère est donc de 490 cal.mol^{-1} , une valeur relativement proche de celle que nous avons estimée en considérant la phase β comme constituée de deux couches de monomères superposées.

4 - Phase α

Nous venons de voir que $f^{(\infty)} - f^{(\beta)}$ varie peu avec la température du fait que $\tilde{s}^{(\beta)} - s^{(\infty)}$ est faible. Il n'en est pas de même pour $f^{(\infty)} - f^{(\alpha)}$ puisque $\tilde{s}^{(\alpha)} - s^{(\infty)}$ a une valeur notable, comprise entre 3,1 et 5,4 $\text{cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Ceci complique le problème de la comparaison des valeurs prises par cette grandeur pour les divers halogénures lamellaires. Aussi allons-nous faire dans deux cas particuliers la comparaison à toute température des valeurs de $f^{(\infty)} - f^{(\alpha)}$, ainsi d'ailleurs que des valeurs de $f^{(\infty)} - f^{(\beta)}$, pour deux couples NO-adsorbants distincts.

Considérons d'abord les deux couples NO-NiCl₂ et NO-CoCl₂ qui sont particulièrement intéressants puisque ces deux chlorures ont le même paramètre cristallin (3,54 Å). Cela nous laisse supposer que les interactions latérales entre deux dimères adsorbés sur NiCl₂ ou sur CoCl₂ sont proches, que ce soit en phase α ou β . La figure VI.7 qui donne la variation d'énergie libre de la couche adsorbée sur ces deux chlorures en fonction de la température permet donc une comparaison des énergies d'interaction perpendiculaire NO-NiCl₂ et NO-CoCl₂. Nous constatons que NiCl₂ attire plus NO que CoCl₂, comportement déjà noté lors de l'étude de l'énergie libre de la phase β . Mais la différence de pouvoir attractif est beaucoup plus importante pour la phase α que pour la phase β . Cela n'est pas étonnant puisqu'en phase α tous les atomes de la molécule de (NO)₂ reposent sur la surface

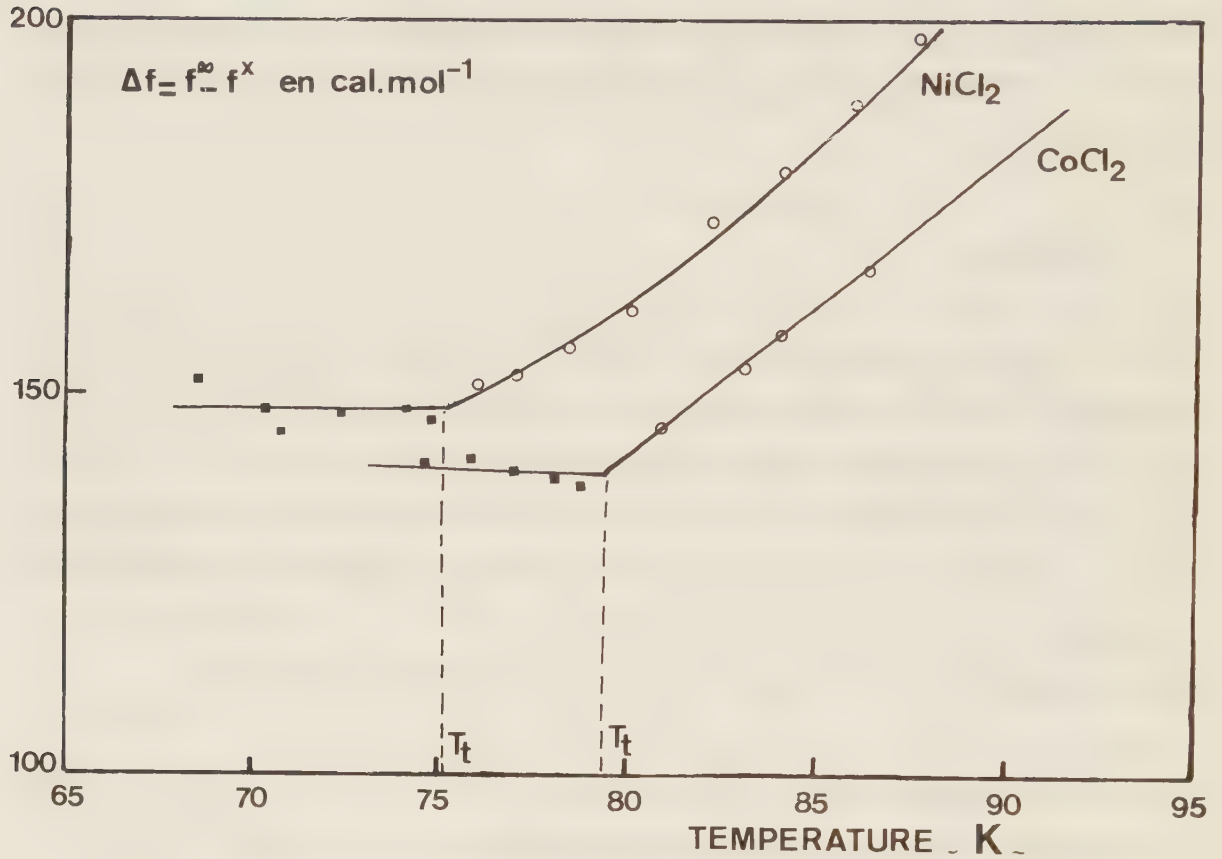


Figure VI.7 - Variation de l'énergie libre en fonction de la température pour les couples NO- CoCl_2 et NO- NiCl_2 .

$$\blacksquare - x = \beta \quad ; \quad \circ - x = \alpha$$

de l'adsorbant, alors qu'il n'y en a que la moitié en phase β ; les différences de pouvoir attractif entre les adsorbants se font donc plus sentir en phase couchée qu'en phase debout.

Prenons ensuite deux adsorbants qui ont sensiblement le même pouvoir attractif mais qui ont des paramètres cristallins nettement différents : FeCl_2 ($a = 3,578 \text{ \AA}$) et CdCl_2 ($a = 3,844 \text{ \AA}$). On voit (figure VI.8) la grande influence de l'incompatibilité dimensionnelle sur la stabilité de la phase β , dont nous avons précédemment rendu compte ; mais apparemment cette influence est nettement moindre pour la phase α . Contrairement à la phase β , nos résultats expérimentaux ne nous fournissent aucune information sur la stabilité de la phase α en fonction du paramètre de l'adsorbant. Toutefois, étant donné que l'encombrement du dimère couché est nettement plus grand que celui du dimère debout ($18,7 \text{ \AA}^2$ au lieu de $12,7 \text{ \AA}^2$), il y a tout lieu de penser que la phase α est moins sensible au relief de la surface adsorbante et donc que la variation du paramètre cristallin ne modifie pas sensiblement sa stabilité.

Ainsi il apparaît que la stabilité de la phase β est surtout régie par les interactions latérales et dépend donc du paramètre cristallin de l'adsorbant, tandis que celle de la phase α dépend essentiellement des interactions perpendiculaires. Ces deux constatations vont nous être utiles dans l'étude des variations de la température du point triple 2D avec l'adsorbant.

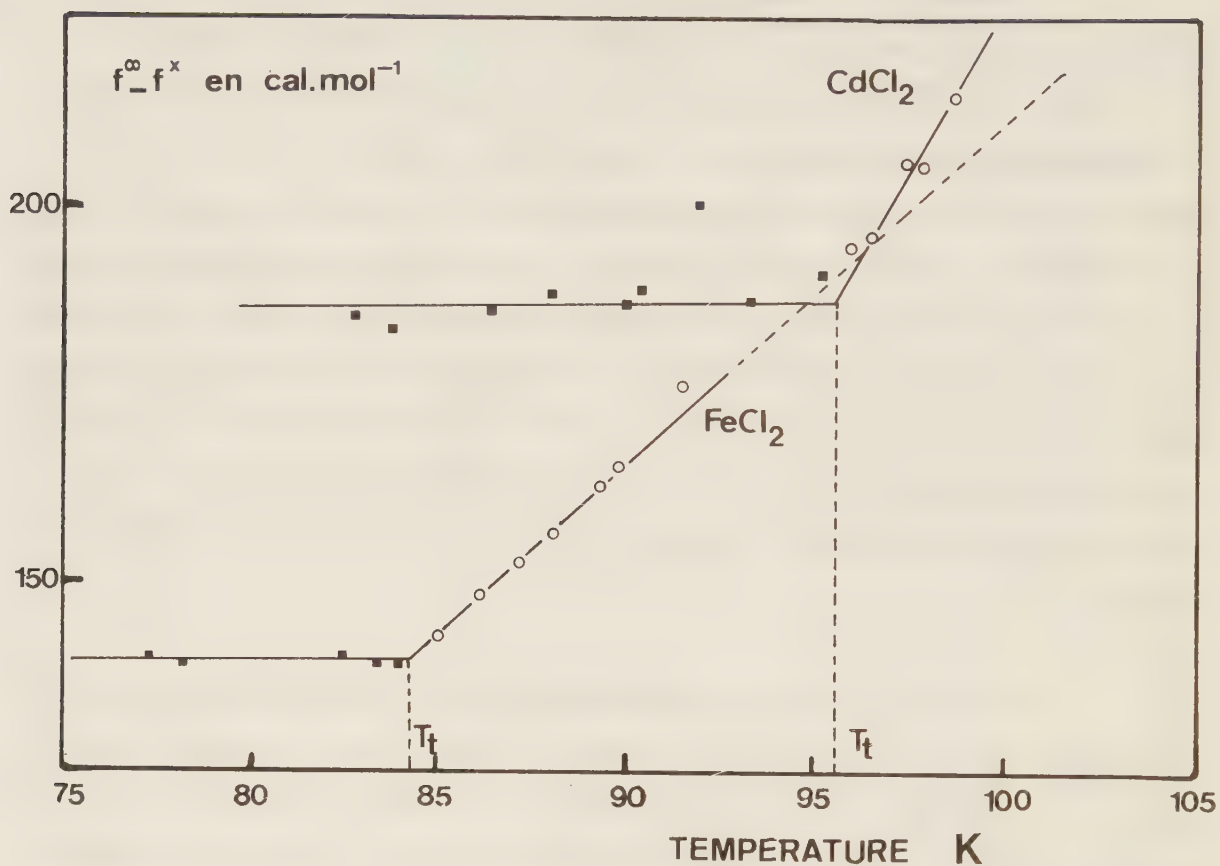


Figure VI.8 - Variation de l'énergie libre en fonction de la température pour les couples NO- FeCl_2 et NO- CdCl_2 . Pour le couple NO- CdCl_2 , les points situés à des températures supérieures à 90 K sont ceux obtenus à partir des résultats expérimentaux de MATECKI, THOMY et DUVAL / 2 /.

$$\blacksquare - x = \beta \quad ; \quad \circ - x = \alpha$$

VI.7 - Points triples 2D

L'existence de points triples 2D n'est pas un phénomène usuel en adsorption physique. Alors que l'on connaît de nombreuses températures critiques / 14 /, seuls deux points triples 2D avaient été déterminés jusqu'à présent. Ces derniers correspondent à la coexistence des trois phases 2D, gaz-liquide-solide, sur la face de clivage du graphite pour le xénon / 6 / et le krypton / 6, 9 /.

Nous avons mesuré la température (T_t) de huit points triples 2D, pour NO adsorbé sur NiCl_2 , CoCl_2 , FeCl_2 , NiBr_2 , CoBr_2 , FeBr_2 , CoI_2 et MnI_2 , et extrapolé celle d'un neuvième, NO adsorbé sur PbI_2 (Tableau VI.11). Nous avons vu qu'il n'existe pas de point triples 2D pour NO sur CaI_2 et qu'il se trouve au-dessus de 95 K, borne supérieure du domaine de température accessible à notre cryostat, pour NO adsorbé sur MgBr_2 , CdCl_2 , CdBr_2 et CdI_2 . Mais MATECKI, THOMY et DUVAL / 1, 2 / ont étudié la condensation 2D de NO sur les halogénures de cadmium dans un plus vaste domaine de températures, ce qui leur a permis de déterminer les points triples 2D pour les trois couples NO- CdX_2 . Aussi avons-nous joint leurs résultats aux nôtres (Tableau VI.11 et figure VI.9) afin d'avoir une meilleure idée de la variation de T_t avec l'adsorbant.

Au point triple, par définition, coexistent trois phases distinctes qui sont dans le cas présent, une phase diluée g et deux phases denses α et β . Les trois transitions de phase se produisent alors à une même valeur de la pression de l'adsorbant gazeux. Nous avons donc recherché T_t comme étant donné par l'intersection deux à deux des trois droites donnant le logarithme de la pression de transition en fonction de l'inverse de la température absolue pour chacune des transitions de phase observées (Tableau VI.11). La valeur la plus précise de T_t est donnée par :

$$\log p_{(\alpha)}^{(\beta)} = \log p_{(g)}^{(\beta)} \quad (36)$$

TABLEAU VI.11

Températures (T_t) des points triples 2D du monoxyde d'azote sur les
halogénures lamellaires

Adsorbant	Paramètre cristallin de l'adsorbant en Å	$\log p_{(g)}^{(\beta)} \cap \log p_{(g)}^{(\alpha)}$ (K)	$\log p_{(g)}^{(\alpha)} \cap \log p_{(\alpha)}^{(\beta)}$ (K)	$\log p_{(\alpha)}^{(\beta)} \cap \log p_{(g)}^{(\beta)}$ (K)	$\bar{T}_t$ (K)
NiCl ₂	3,543	75,1	74,8	75,4	75,1 $\pm$ 0,3
CoCl ₂	3,544	79,8	79,1	78,3	79,1 $\pm$ 0,8
FeCl ₂	3,578	84,3	84,4	83,9	84,2 $\pm$ 0,2
NiBr ₂	3,65	81,2	80,4	79,25	80,3 $\pm$ 0,8
CoBr ₂	3,68	85,85	86,0	85,8	85,9 $\pm$ 0,1
FeBr ₂	3,74	88,7	88,7	88,7	88,7 $\pm$ 0,1
MgBr ₂	3,81	T_t supérieur à 94,3 K			
CdCl ₂ ⁺	3,844	-	-	-	95,7 ⁺
CoI ₂	3,96	-	-	-	93 $\pm$ 1
CdBr ₂ ⁺	3,985	-	-	-	96,8 ⁺
MnI ₂	4,16	87,65	88,1	88,55	88,1 $\pm$ 0,5
CdI ₂ ⁺	4,24	-	-	-	78,6 ⁺
PbI ₂	4,555	-	61,6 62,3	-	62,0 $\pm$ 0,5

+ Valeurs expérimentales déterminées par MATECKI, THOMY et DUVAL / 1, 2 /.

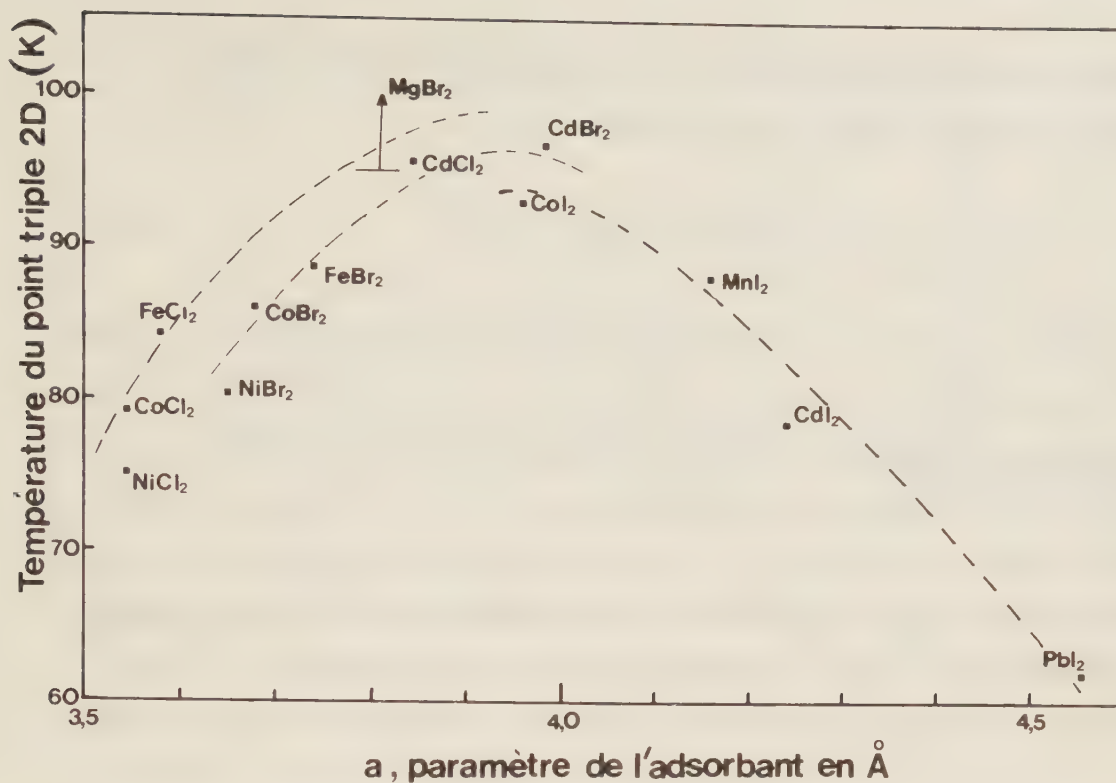


Figure VI.9 - Variation de la température du point triple avec l'adsorbant. Les points triples pour les halogénures de cadmium ont été déterminés par MATECKI, THOMY et DUVAL / 1 , 2 /.

les coefficients de ces deux droites ne dépendant en effet que fort peu de la température moyenne à laquelle ils sont déterminés, contrairement à ceux liés à la transition $g \rightarrow \alpha$.

La valeur de T_t est donnée par l'équation :

$$T_t = \frac{\tilde{u}(\alpha) - \tilde{u}(\beta)}{\tilde{s}(\alpha) - \tilde{s}(\beta)} \quad (37)$$

Supposons que la différence $\tilde{u}(\alpha) - \tilde{u}(\beta)$, dont la valeur moyenne est de 400 cal.mol^{-1} , varie de 10 cal.mol^{-1} , la différence $\tilde{s}(\alpha) - \tilde{s}(\beta)$ restant

constante. La température moyenne du point triple étant 80 K, il en résulterait une variation de cette température de l'ordre de :

$$T_t = 80 \times \frac{10}{400} = 2 \text{ K} \quad (38)$$

Ainsi de faibles variation d'énergie interne, lorsqu'on passe d'un adsorbant à un autre, peuvent entraîner de fortes variations de T_t . L'incertitude sur $\tilde{u}^{(\alpha)} - \tilde{u}^{(\beta)}$ est, dans bien des cas, proche de 20 cal.mol^{-1} . On peut donc imaginer que deux systèmes, pour lesquels on a déterminé une même valeur de $\tilde{u}^{(\alpha)} - \tilde{u}^{(\beta)}$, aient en réalité des valeurs qui diffèrent de 40 cal.mol^{-1} , ce qui entraînerait une différence de leur température de point triple de 8 K. Bien sûr, notre raisonnement n'est qu'approximatif, une variation de $\tilde{u}^{(\alpha)} - \tilde{u}^{(\beta)}$ entraînant forcément une variation de $\tilde{s}^{(\alpha)} - \tilde{s}^{(\beta)}$. Mais il met en évidence que nos données concernant les énergies et les entropies sont malheureusement trop imprécises pour qu'on puisse établir une corrélation avec les températures des points triples 2D. Nous sommes donc amené à confronter les valeurs de T_t avec celles des énergies libres qui ont l'avantage d'être beaucoup plus précises et de refléter les variations de l'énergie interne ainsi que nous l'avons vu au précédent paragraphe. Mais, bien sûr, notre analyse restera qualitative.

Une première constatation, après un examen de la figure VI.9, est que la température du point triple 2D est d'autant plus élevée que le paramètre de l'adsorbant est proche de $3,9 \text{ \AA}$, c'est-à-dire que la compatibilité dimensionnelle pour la phase β est maximale.

On sait que l'énergie libre de la phase β varie avec le paramètre cristallin et présente un maximum au voisinage de $3,9 \text{ \AA}$. Nous venons également de noter que la stabilité de la phase α ne dépend pas sensiblement de ce paramètre. On comprend donc que la température du point triple 2D soit d'autant plus élevée que le paramètre cristallin est voisin de $3,9 \text{ \AA}$ puisqu'alors la stabilité de la phase β devient optimum alors que celle de la phase α reste sensiblement constante. Cette interprétation est bien illustrée par la figure VI.8 relative aux couples NO-FeCl_2 et NO-CdCl_2 ainsi que par le schéma de la figure VI.10.

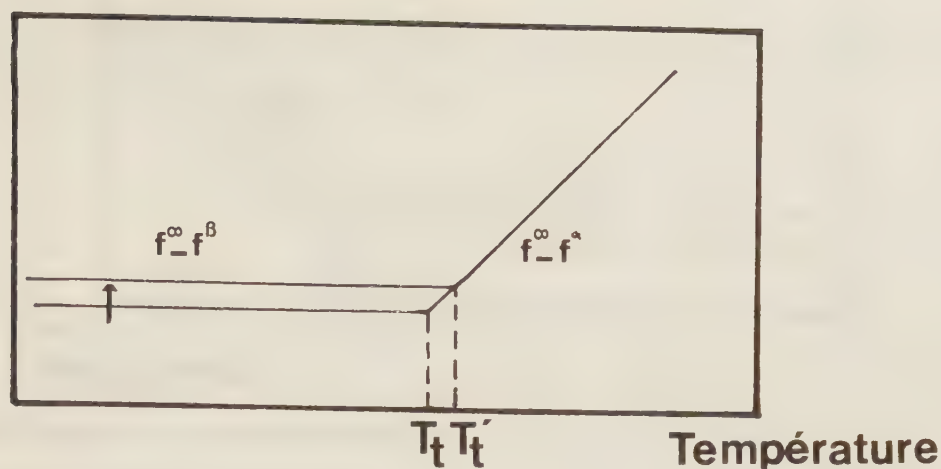


Figure VI.10 - Ce schéma montre que la stabilité de la phase α restant constante, une augmentation de celle de la phase β conduit à une élévation de T_t .

Sur la figure VI.9 nous avons tracé des courbes moyennes reliant entre eux les points relatifs à une même famille d'halogénures. Cette figure montre que les températures des points triples 2D sont d'autant plus élevées que le numéro atomique de l'anion est petit. Ces courbes se trouvent dans des positions relatives inversées par rapport à celles de la figure VI.6 qui représente $f^{(\infty)} - f^{(\beta)}$. Ainsi plus l'adsorbant attire fortement les molécules, plus la température du point triple est basse. Ceci n'est pas étonnant. En effet, nous avons vu au paragraphe précédent qu'un accroissement du pouvoir attractif de l'adsorbant se manifeste par une stabilisation de la phase α plus importante que celle de la phase β . Cette interprétation est illustrée par la figure VI.7 relative aux couples NO-NiCl_2 et NO-CoCl_2 ainsi que par le schéma VI.11.

Cette interprétation est bien étayée par les valeurs des points triples que MATECKI, THOMY et DUVAL / 2 / ont estimées pour le monoxyde d'azote sur le graphite ($T_t = 15 \text{ K}$) et le nitrure de bore ($T_t = 50 \text{ K}$). Ces deux adsorbants attirent beaucoup plus fortement $(\text{NO})_2$ que les halogénures lamellaires. On comprend bien que le dimère se trouve alors en position couchée dans un bien plus grand domaine de température.

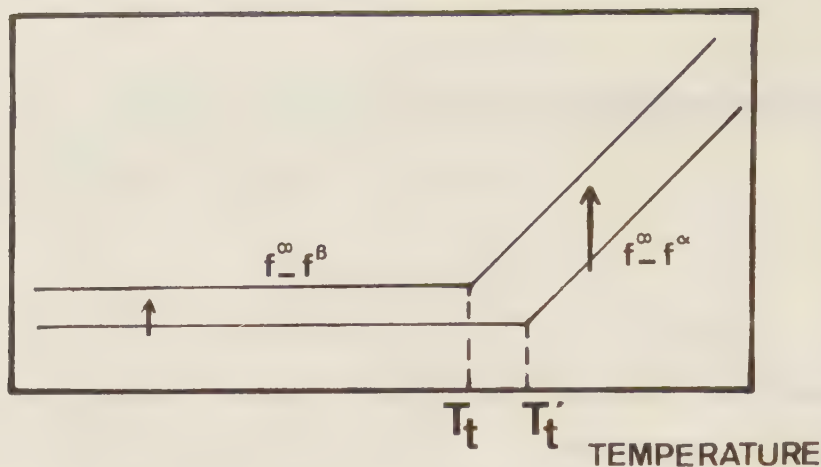


Figure VI.11 - Ce schéma montre qu'une augmentation de la stabilité de la phase α plus importante que celle de la phase β entraîne une diminution de la température du point triple 2D.

Un autre point qui étaye notre interprétation est qu'en passant de la figure VI.6 à la figure VI.9, les écarts aux courbes moyennes sont inversés. En particulier, il n'est pas étonnant que nous n'ayons pu observer de point triple sur le bromure de magnésium. Etant donné que cet adsorbant attire bien moins $(\text{NO})_2$ que les autres bromures, on s'attend à trouver une valeur de T_t nettement supérieure à 95 K. L'étude de ce couple NO-MgBr_2 à plus haute température serait des plus intéressantes.

On s'attendrait aussi à trouver une température T_t pour le couple NO-CaI_2 nettement supérieure à environ 70 K. Mais la transition $g \rightarrow \alpha$ disparaissant pour une température inférieure à 83,6 K nous ne pouvons accéder au point triple 2D qui est camouflé par le phénomène 3D qu'est la condensation du monoxyde d'azote.

Nous avons vu que la transition $\alpha \rightarrow \beta$ disparaît pour une température supérieure à θ , la pression de cette transition devenant alors supérieure à la pression de condensation 3D. Cette température est extrapolée à partir de nos résultats

expérimentaux, sauf pour le couple NO-PbI₂ où elle est accessible à l'expérience, comme étant à l'intersection des deux droites :

$$\log p_{(\alpha)}^{(\beta)} = \log p^{(\infty)} \quad (39)$$

A partir du Tableau VI.12 nous avons tracé la figure VI.12 qui donne θ en fonction du paramètre de l'adsorbant. A nos propres résultats ont été jointes les valeurs de θ obtenues à partir des résultats dus à MATECKI, THOMY et DUVAL / 1, 2 / pour les trois halogénures de cadmium. L'incertitude sur les températures ainsi extrapolée est assez élevée : ± 5 K en moyenne.

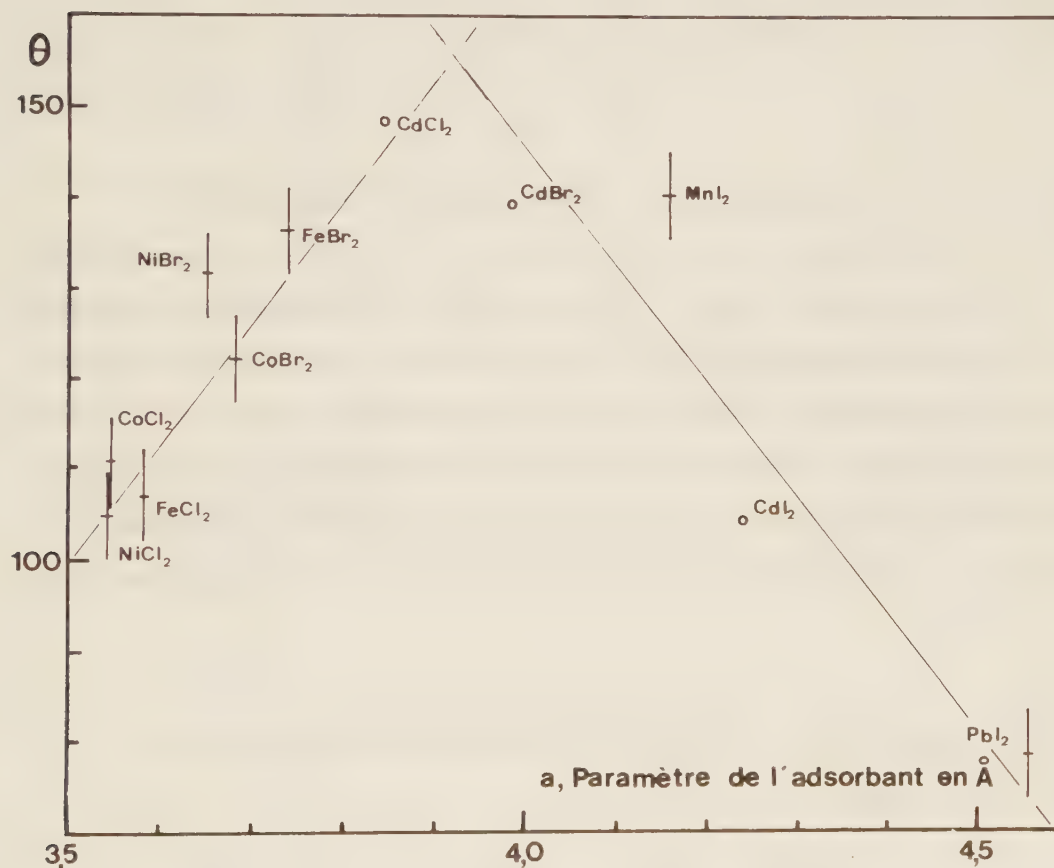


Figure VI.12 - Température de disparition de la sous-marche $\alpha \rightarrow \beta$ en fonction du paramètre de l'adsorbant.

o Points calculés à partir des résultats expérimentaux de MATECKI, THOMY et DUVAL / 2 /.

TABLEAU VI.12

Températures de disparition de la transition $\alpha \longrightarrow \beta$.

Adsorbant	θ (K)	Adsorbant	θ (K)
NiCl_2	105	FeBr_2	134
CoCl_2	111	CdCl_2	144
FeCl_2	107	CdBr_2	100
NiBr_2	122	MnI_2	140
CoBr_2	132	CdI_2	104,5
		PbI_2	78,4

La courbe obtenue (figure VI.12) présente un maximum pour une valeur du paramètre de l'adsorbant proche de $3,9 \text{ \AA}$; en ceci elle est comparable à la courbe obtenue pour la température du point triple 2D. L'incertitude élevée sur θ ne permet sans doute pas de mettre en évidence les variations entraînées par les différences du pouvoir attractif des adsorbants ; seul l'effet dû à l'incompatibilité dimensionnelle dont nous avons vu l'importance sur T_f peut être observé. Cet effet s'explique facilement.

A la température θ , les potentiels chimiques des trois phases α , β et gazeuse 3D sont égaux :

$$\mu^{(\alpha)} = \mu^{(\beta)} = \mu^{(\infty)} \quad (40)$$

ce qui nous permet d'écrire :

$$f^{(\beta)} + \frac{\theta}{\Gamma^{(\beta)}} = f^{(\infty)} \quad (41)$$

$$f^{(\alpha)} + \frac{\theta}{\Gamma^{(\alpha)}} = f^{(\infty)} \quad (42)$$

soit en éliminant θ , la pression superficielle :

$$(f^{(\infty)} - f^{(\alpha)}) = \frac{\Gamma^{(\beta)}}{\Gamma^{(\alpha)}} (f^{(\infty)} - f^{(\beta)}) \quad (44)$$

Lorsque le paramètre cristallin de l'adsorbant tend vers $3,9 \text{ \AA}$, $f^{(\infty)} - f^{(\beta)}$ croît alors que $f^{(\infty)} - f^{(\alpha)}$ reste sensiblement constant. Le rapport $\Gamma^{(\beta)} / \Gamma^{(\alpha)}$ étant supérieur à l'unité, cela entraîne une augmentation de θ plus importante que celle de T_t (voir figure VI.13).

Effectivement on observe expérimentalement des variations de θ plus importantes que celles de T_t : alors que la variation maximale de T_t est de 35 K, celle de θ est de 65 K.

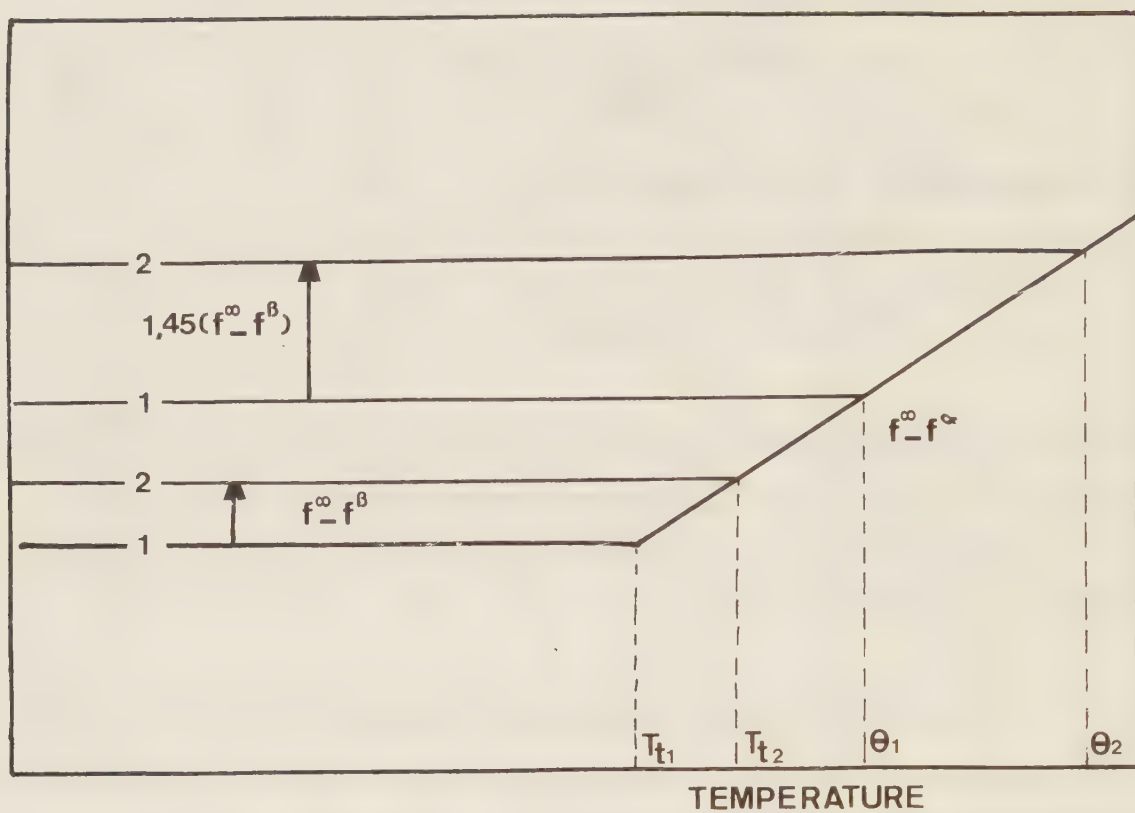


Figure VI.13 - Lorsque le paramètre de l'adsorbant tend vers $3,9 \text{ \AA}$, la température de disparition de la transition $\alpha \longrightarrow \beta$ s'élève plus vite que la température du point triple 2D.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VI

/ 1 / M. MATECKI, A. THOMY et X. DUVAL
C.R. Acad. Sci., 278, 647 (1974).

/ 2 / M. MATECKI, A. THOMY et X. DUVAL
J. Chim. Phys., 71, 1484 (1974).

/ 3 / Y. LARHER
Thèse, Orsay (1970).
Rapport C.E.A. R-4089, Décembre 1970.

/ 4 / Y. NARDON
Thèse, Nancy (1972).
Note C.E.A. N-1574, Février 1973.

/ 5 / F. MILLOT
Thèse, Nancy, à paraître.

/ 6 / A. THOMY
Thèse, Nancy (1968).

/ 7 / M. MATECKI
Thèse 3ème Cycle, Nancy (1970).

- / 8 / M. MATECKI, A. THOMY et X. DUVAL
C.R. Acad. Sci., 273, 1485 (1971) ; 274, 15 (1972).
- / 9 / Y. LARHER
J. Chem. Soc., Faraday Trans. I 70, 320 (1974).
- / 10 / Y. LARHER
J. Colloid. Interface Sci., 37, 836 (1971).
- / 11 / G.L. POLLACK
Rev. Mod. Phys., 36, 748 (1964).
- / 12 / B. GILQUIN
Résultats non publiés.
- / 13 / J. REGNIER
Thèse Nancy (1969).
- / 14 / Y. NARDON et Y. LARHER
Surface Sci., 42, 299 (1974).
- / 15 / Y. LARHER
Communication à la 4ème Conférence Internationale de Thermodynamique
Chimique - Montpellier (Août 1975).
- / 16 / H.L. JOHNSTON et W.F. GIAUQUE
J. Am. Chem. Soc., 51, 3194 (1929).
- / 17 / A.L. SMITH et H.L. JOHNSTON
J. Am. Chem. Soc., 74, 4696 (1952).

- / 18 / W.F. GIAUQUE et H.L. JOHNSTON
J. Am. Chem. Soc., 55, 4875 (1933).
- / 19 / W.F. GIAUQUE et H.L. JOHNSTON
J. Am. Chem. Soc., 51, 2300 (1929).
- / 20 / Y. LARHER
J. Phys. Chem., 72, 1847 (1968).
- / 21 / R.H. VAN DONGEN
Physical Adsorption on Ionic Solids, Uitgeverij Waltman, Doctoral Dissertation,
Delft (1972).
- / 22 / Y. NARDON et Y. LARHER
Le Vide, 167, 209 (1973).
- / 23 / A.L. ALLRED
J. Inorg. Chem., 17, 215 (1961).
- / 24 / M.S. ANDERSON et C.A. SWENSON
Résultats non publiés.
- / 25 / H.O. PRITCHARD et H.A. SKINNER
Chem. Rev., 55, 745 (1955).
- / 26 / W. GORDY et W.J.O. THOMAS
J. Chem. Phys., 24, 439 (1956).
- / 27 / A.L. ALLRED et G.E. ROCHOW
J. Inorg. Nucl. Chem., 5, 269 (1958).

CHAPITRE VII

CONCLUSION

La technique expérimentale que nous avons utilisée, tant pour la préparation des adsorbants - sublimation dans un courant rapide de gaz inerte - que pour la détermination volumétrique des isothermes d'adsorption - jauge de Mc LEOD modifiée - est celle qui a été mise au point par LARHER et successivement éprouvée par MAURICE et NARDON. Nous avons dû purifier le monoxyde d'azote et pour cela nous avons mis au point une méthode simple et efficace. De plus, disposant d'un manomètre capacitif type BARATRON, nous avons pu corriger nos pressions de l'effet dû à l'entraînement par la vapeur de mercure.

L'intérêt de notre travail est essentiellement lié à l'étude du polymorphisme bidimensionnel du monoxyde d'azote adsorbé sur les halogénures lamellaires et des points triples bidimensionnels.

Nous avons déterminé neuf points triples bidimensionnels, ce qui représente plus de la moitié des points triples bidimensionnels connus à ce jour. Nous avons pu expliquer la variation de la température du point triple bidimensionnel en fonction du paramètre cristallin et du pouvoir attractif de l'adsorbant.

Les grandeurs thermodynamiques - densités, entropies, enthalpies ... - déduites des réseaux d'isothermes d'adsorption nous ont permis d'obtenir des informa-

tions sur la structure des phases adsorbées qui sont en équilibre au point triple 2D. Il convient de noter que l'analyse que nous avons faite n'aurait pas été possible si nous n'avions disposé des nombreux résultats précédemment obtenus pour l'adsorption de molécules simples - gaz rares et méthane - sur la face de clivage des halogénures lamellaires. En outre, $(\text{NO})_2$ étant une molécule complexe, les informations déduites de nos données expérimentales sont moins précises et moins sûres que celles obtenues dans l'étude de l'adsorption des gaz simples. Ainsi, si nous avons pu préciser la structure de la phase β , proche d'un plan (001) du solide 3D, nos conclusions sont moins précises pour la phase α . Nous savons que si cette dernière phase est essentiellement dimérisée, elle contient également du monomère dont il est impossible d'évaluer la concentration. Nous savons également que les molécules de $(\text{NO})_2$ sont alors couchées, mais il est difficile d'affirmer avec certitude qu'il s'agit d'un solide 2D.

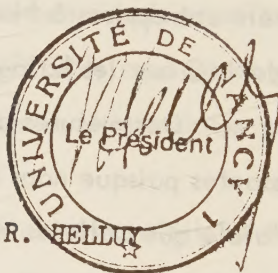
Il est évident qu'une seule méthode expérimentale, aussi féconde soit-elle, ne peut prétendre résoudre tous les problèmes soulevés. Il est à prévoir que les mesures infra-rouge nouvellement entreprises à Nancy par MATECKI, THOMY et DUVAL sur les films adsorbés du NO sur les halogénures de cadmium, préciseront les caractéristiques de la phase α . Des mesures magnétiques sur les couches adsorbées. seraient également très intéressantes puisque nous savons que la susceptibilité magnétique du dimère est bien plus faible que celle du monomère qui possède un électron célibataire.

Manuscrit reçu le 20 octobre 1975

Vu, approuvé et permis d'imprimer

NANCY, le 8 septembre 1975

Le Président de l'Université de Nancy I



J.R. HELLUX

